

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 8 3 2 4
Application Number:

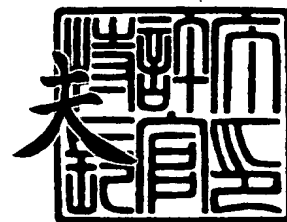
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 8 3 2 4]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2579554

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 安藤 浩明

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市下京区西酢屋町 3 番地

 【氏名】 塩入 一令

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散体およびそれを含有する水性インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材と樹脂を混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体であって、微粒子が少なくとも 2 層以上のコアシェル構造を有し、内核を形成するコアとその外側に形成された少なくとも 1 層のシェルのうち、少なくとも 2 つ以上がそれぞれ架橋構造を有していることを特徴とする着色微粒子分散体。

【請求項 2】 コアが架橋構造を有していることを特徴とする請求項 1 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 3】 前記架橋構造が、色材と樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解した後、乳化剤を用いて水系の液に乳化分散された後に形成されることを特徴とする請求項 1、2 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 4】 請求項 1、2 に記載の着色微粒子分散体の前記架橋構造が、色材と樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解した後、乳化剤を用いて水系の液に乳化分散された後に形成されることを特徴とする着色微粒子分散体の製造方法。

【請求項 5】 重合可能な乳化剤が用いられていることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 6】 重合可能な乳化剤を用いることを特徴とする請求項 4 に記載の着色微粒子分散体の製造方法。

【請求項 7】 着色微粒子の体積換算平均粒径が、10～100 nmであることを特徴とする請求項 1、2、3 または 5 に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 8】 体積平均粒径の変動係数が 80 % 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、5 または 7 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、5、7 または 8 に記載の着色微粒子分散体を含むことを特徴とする水性インク。

【請求項 10】 インクジェット用インクであることを特徴とする請求項 9 に記載の水性インク。

【請求項 11】 デジタル信号に基づきインクジェットヘッドより請求項 10 に記載の水性インクを液滴として吐出させインク受容体上に付着させることを

特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コアシェル構造を有し、コアおよびシェルの少なくとも2層以上が架橋構造を有している着色微粒子分散体に関し、これを用いて水性インクとしたときに耐溶剤性が高いインクが得られる着色微粒子分散体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料、特にインクジェット用インクとしては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の微分散体を主体としたものが広く用いられている。

【0 0 0 3】

水溶性染料を用いたインクは、顔料インクに比べて、鮮やかな色再現性を有するものの、染料の水溶液であるが故に記録紙上でにじみやすく、耐水性にも劣り、また耐光堅牢度も顔料インクに比較して、非常に低いという問題がある。一方で、顔料インクは、耐水性、耐光堅牢度等にはこれまでが多くなされているが、これらの欠点を充分改善できているとはいいがたい。

【0 0 0 4】

これに対し、油溶性染料ないし疎水性染料で水分散性樹脂を着色して水系の分散体として用いる水性インク、即ち、着色されたポリマー微粒子を記録材として用いる水性インクが、前記水溶性染料を用いたインクにかわるものとして、期待されており、染料、ポリマーの組成や、着色微粒子の微粒化や構成などこれまで、種々の面から検討がおこなわれている。

【0 0 0 5】

例えば特開昭54-58504号には疎水性染料溶液とビニル重合体微粒子の混合物を水中油型分散させたインク、また、特開昭55-139471号、特開平3-250069号また特開昭54-58504号等々に記載の染料によって染色された乳化重合または分散重合粒子を用いたインク、さらに、特開2001

ー 9 8 1 9 4 には、親水性重合連鎖部分と疎水性重合連鎖部分からなる共重合体樹脂をもちいるもの、特開 2 0 0 0 - 1 9 1 9 6 8 には、ビニルポリマー重合性不飽和酸モノマー、水酸基含有モノマー、スチレンマクロマー等を用いるもの、特開平 9 - 1 5 7 5 0 8 号には、シクロヘキセンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂を用いるもの、また米国特許第 6, 3 8 4, 1 0 8 号明細書においては、自己乳化型ポリマーを、溶媒に染料とともに溶解して、水相で乳化、形成した微粒子が等がそれぞれ開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながらこれらいずれの微粒子も、インクにおいては各種の水性有機溶剤を混合して用いるため、これらの方法により形成した着色微粒子をインクジェットインクに用いるには、耐溶剤性が乏しい欠点があり、大きな問題となる。

【 0 0 0 7 】

これに対して、耐溶剤性の問題を解決しようとしたものとして、表面を架橋したコアシェル粒子が開示されている（特許文献 1）。これは樹脂の架橋により耐溶剤性を高めようとするものであるが、表面の架橋のみでは、耐溶剤性が思いのほかよくならない。またモノマー中に染料を溶解させ重合するので、染料の重合禁止作用が大きいことや、粒子表面を架橋して分子量を増大させるときに粒子間の架橋が起きて粒子の凝集が起きやすいという問題等がある。

【 0 0 0 8 】

また、イオン性基により自己乳化性が付与され、かつウレタン結合により架橋されたポリマー粒子が記載されており（特許文献 2）、同様に架橋の導入により分子量を増大させ、着色微粒子の耐溶剤性を向上させている。架橋を効果的に導入すれば、樹脂の分子量が上がり耐溶剤性は高まるが、やはり、コアシェル構造による、より効果的な耐溶剤性向上については言及されていない。

【 0 0 0 9 】

このように、着色微粒子の樹脂に架橋を導入する、またコアシェル粒子においても表面を単に架橋するのみでは、耐溶剤性の向上効果が小さいことや、全体の性能をバランスよく満たす着色微粒子を得るまでに至っていない。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、耐溶剤性に優れた、分散安定性の向上したコアシェル構造を有する架橋された着色微粒子分散体を得ることにあり、該着色微粒子分散体を用いた、水性インク、インクジェット用インクを得ることにある。

【0 0 1 1】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0 0 1 2】

1. 色材と樹脂を混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体であって、微粒子が少なくとも2層以上のコアシェル構造を有し、内核を形成するコアとその外側に形成された少なくとも1層のシェルのうち、少なくとも2つ以上がそれぞれ架橋構造を有していることを特徴とする着色微粒子分散体。

【0 0 1 3】

2. コアが架橋構造を有していることを特徴とする前記1に記載の着色微粒子分散体。

【0 0 1 4】

3. 前記架橋構造が、色材と樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解した後、乳化剤を用いて水系の液に乳化分散された後に形成されることを特徴とする前記1、2に記載の着色微粒子分散体。

【0 0 1 5】

4. 請求項1、2に記載の着色微粒子分散体の前記架橋構造が、色材と樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解した後、乳化剤を用いて水系の液に乳化分散された後に形成されることを特徴とする着色微粒子分散体の製造方法。

【0 0 1 6】

5. 重合可能な乳化剤が用いられていることを特徴とする請求項1または3に記載の着色微粒子分散体。

【0 0 1 7】

6. 重合可能な乳化剤を用いることを特徴とする請求項4に記載の着色微粒子分散体の製造方法。

【0 0 1 8】

7. 着色微粒子の体積換算平均粒径が、1 0 ~ 1 0 0 nmであることを特徴とする請求項 1、2、3 または 5 に記載の着色微粒子分散体。

【0 0 1 9】

8. 体積平均粒径の変動係数が 8 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、5 または 7 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体。

【0 0 2 0】

9. 請求項 1、2、3、5、7 または 8 に記載の着色微粒子分散体を含むことを特徴とする水性インク。

【0 0 2 1】

1 0. インクジェット用インクであることを特徴とする請求項 9 に記載の水性インク。

【0 0 2 2】

1 1. デジタル信号に基づきインクジェットヘッドより請求項 1 0 に記載の水性インクを液滴として吐出させインク受容体上に付着させることを特徴とする画像形成方法。

【0 0 2 3】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らはコアシェル構造を有する着色微粒子（分散体）について検討するなか、色材を含有するコアまたその外側に形成されるシェルに用いられる樹脂において、架橋の導入を検討し、耐溶剤性や分散安定性などの観点から、コアシェル構造を有する着色微粒子において、コアおよびその外側を構成するシェルのうち少なくとも 2 つに架橋構造をそれぞれ導入することで（これまでのところコア及びシェルの両者に架橋構造を導入することは示唆されていない。）、耐溶剤性、分散安定性や、その他の性能をバランスよく満たす着色微粒子分散体を得られることを見いだした。

【0 0 2 4】

油溶性染料ないし疎水性染料で水分散性樹脂を着色して水系の分散体（着色微粒子分散体）として用いる水性インク、即ち、着色されたポリマー微粒子を記録

材として用いる水性インクにおいて、着色微粒子分散体の製造方法としては、樹脂（ポリマー）と染料を溶剤に溶解して乳化、溶剤を除去する方法がある。

【 0 0 2 5 】

この方法において、分子量が大きく耐溶剤性の高い樹脂を用いようとする可得られる着色微粒子は、溶剤に対する溶解性の不足や、色材との相溶性の低下から、分散が不安定であるという問題がある。

【 0 0 2 6 】

また、樹脂の原料モノマー中に染料を溶解してそのまま重合する方法もあるが、染料による重合禁止作用により、重合が必ずしもうまくゆかない。そのため、本発明者らは、染料の溶解性の高い樹脂（ポリマー）を用いて、染料含有コアを形成し、これをシェルポリマーで被覆し、シェルポリマーにより分散安定性を得る方法を検討した。コアポリマーは、油溶性染料との相溶性が損なわれると、染料と相分離を起こし、粒子全体の分散安定性を低下させる原因となる。従って、コアポリマーに架橋構造を導入することは可能であるが（それによりコアの耐溶剤性は向上する）、過度の架橋は染料との相溶性を損なう原因となる。例えば、過度の架橋による樹脂の高分子量化により染料が相分離してしまう。シェルポリマーは、シェル形成により、粒子の凝集防止や、分散粒子の表面で親水性の増大等に寄与するが、シェルのみを架橋しても、コアの膨潤が大きい場合には膨潤を抑制することは困難であり、耐溶剤性の改良は限定的で、水溶性溶剤との接触において、凝集、また甚だしい場合にはコアシェル構造が破壊されてしまう。従って、コアにもある程度の架橋を施すことが必要であり、前記コアの膨潤によるコアシェル粒子の凝集や破壊を抑えることができ、シェル架橋だけでは達成しにくい耐溶剤性の向上を可能にすることが出来た。また、本発明においては、染料をコアに含有させ、シェル形成により分散粒子の安定性や、凝集防止効果を向上させるため、コアについては、染料との相溶性主体に選択出来ること、また、シェルの組成についても例えば、立体障害性の基を導入することで、架橋時、粒子間架橋による凝集を更に抑えることができる。

【 0 0 2 7 】

また、コアを先に架橋する場合にも、コアに用いるポリマーに立体障害性を有

する基を導入しておいたり、立体障害性の乳化剤を用いてコア形成してもよい。

【0028】

従って、本発明は、色材と樹脂を混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体、即ち、色材と樹脂を混合し、非水溶性有機溶媒に溶解した後、乳化剤を用いて水系の液に乳化分散して形成した着色微粒子分散体であって、該着色微粒子分散体中に含有される着色微粒子が少なくとも2層以上のコアシェル構造を有し、色材を含有する内核を形成するコアと、その外側に形成された少なくとも1層のシェルからなり、該コアとシェルのうち、少なくとも2つ以上がそれぞれ架橋構造を有していることを特徴とする着色微粒子分散体である。

【0029】

前記のようにシェルのみの架橋により分子量を増大させても、内部のコアに架橋がなく、溶剤による膨潤が大きい場合、凝集や、粒子の破壊が起こるので、コアの膨潤による径の増大を抑制するもう一つの架橋されたシェルを有するのが好ましい。

【0030】

また、特に好ましいのは、染料を有するコアが架橋構造を有しており、更にシェルのうち少なくとも1つ、特に最表面のシェルが架橋構造を有している場合である。

【0031】

前記のように、本発明において、染料および樹脂（ポリマー）を含有する着色微粒子分散体を作製する場合、染料と樹脂（ポリマー）を有機溶媒中に溶解して水相中に乳化分散、更に有機溶媒を除去する方法がよく知られているが、インクジェットインクは微粒子であることが要求されるため、コアの乳化粒径を（例えば、粒径100nm以下）と小さくするにはコアポリマーの分子量をあまり大きくすることはできない。また、色材との相溶性のためにも、コアポリマーの分子量はあまり大きくないほうがよい。従って、コアを架橋させるには、色材との混合、溶解、分散等を先行して行い、乳化時、或いは乳化後に架橋する方法が好ましい。最初から架橋構造が形成されていると、該架橋構造を有する樹脂は分子量が大きいと溶剤に対する溶解性、或いは膨潤性、また染料に対する親和性（樹

脂中での染料の均一な溶解・分散)等の点から使用が難しく、得られる着色微粒子分散体の耐溶剤性の向上効果が限定される。

【0032】

従って、前記架橋構造は、色材と樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解した後、乳化剤を用いて水系の液に乳化分散された後に形成されることが好ましい。

【0033】

また、シェルの架橋についても、形成後に、架橋を導入するのが好ましい。

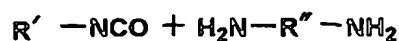
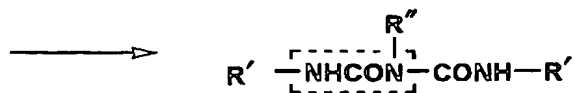
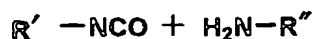
本発明において、分散後にコア或いはシェルの架橋構造を形成する反応は、ポリマー分子内に、架橋構造を構成する結合を形成しうる基を有するモノマーを用いて、これを他のモノマーとの共重合あるいは縮合（後からペンダント基として導入してもよい）により導入した樹脂（ポリマー）を用い、これを架橋性化合物と接触させ、架橋結合を形成させる。

【0034】

例えば、架橋反応を形成する官能基として、ポリマー中にイソシアネート基を導入するためには、イソシアネート基を分子内に有する、例えばカレンズMOI（昭和電工製）等のモノマーをアクリル酸エステル等他の重合性分と共重合させポリマー中にイソシアネート基を導入する。このようにして形成されたイソシアネート基を有するポリマーを、染料と共に例えば酢酸エチル等の溶剤に溶解し、水性媒体中に分散することで水性の分散体を形成し、分散体形成後に、例えば、アミン類、好ましくは1級アミンで処理することで、ポリマー中のイソシアネート基がアミンと反応してウレイド結合を形成し、ポリマー間で3次元架橋を形成する。

【0035】

【化1】



【0036】

ここで、 R' はイソシアネート基が結合するポリマーの残基を表し、 R'' は同じくアミン残基を表す（以下同様である）。

【0037】

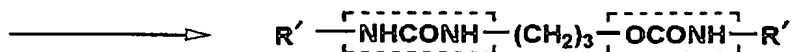
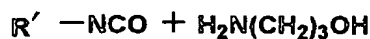
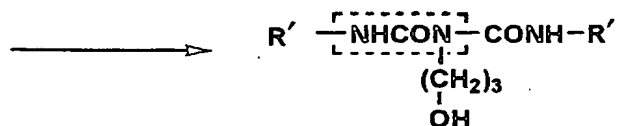
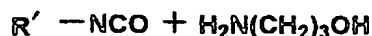
また、アミン類のなかでも、イソシアネート基との反応点を二つ以上有するジアミン類（例えば、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）、更にヒドロキシル基含有アミン類、例えばアミノプロパノール等を架橋剤として用いるのが好ましい。ヒドロキシル基含有アミン類はその中でも好ましく、例えば、アミノプロパノールの場合、ポリマー中のイソシアネート基とアミノ基が反応してウレイド結合（カルバモイルアミノ基）を、また、ヒドロキシ基が反応してウレタン結合（カルバモイルオキシ基）をそれぞれ形成する。

【0038】

このようなイソシアネート基を有する重合体を用いる場合に好ましい架橋剤としては、前記一級アミン類のほか、3-アミノプロパノール、またヒドロキシエチルアミノプロピルアミン等の化合物も使用可能である。

【0039】

【化2】



【0040】

また、逆にポリマーが、例えばヒドロキシル基を側鎖に有する場合には、これに対して多官能性の例えば複数のイソシアネート基を有する化合物を架橋性化合物（架橋剤）として反応させてもよい。これらの組み合わせとしては、例えばヒドロキシ基のような活性な水素を有するヒドロキシエチルアクリレート（HEMA）を構成成分とするアクリル系樹脂に、多官能のイソシアネート類例えば、日本ポリウレタン社製：コロネートシリーズ、住友バイエル社製：デスモジュールシリーズ等の架橋剤を反応させることで、ポリマーから見て結合の様式は反対になるものの、同様のウレタン結合（カルバモイルオキシ結合）を形成することができる。

【0041】

これらのウレイド結合あるいはウレタン結合を便宜的にここでは総称してウレタン結合として一括に呼ぶこととする。

【0042】

このように、イソシアネート基のような官能基に対して活性な水素を複数有する化合物を架橋剤として用いてもよく、また、逆に活性水素を有する重合体を用いた場合には、多官能の化合物を架橋性化合物として用いてもよい。

【0043】

架橋を形成する基（あるいは反応）としては、前記ウレタン結合のほかにも、代表的には、以下の様な基あるいは反応があげられる。架橋反応は、活性な水素

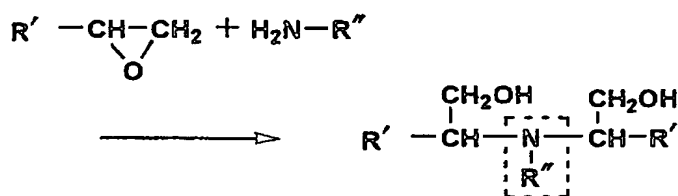
とこれと反応する官能基との反応によるもので官能基を有する重合体に対しては活性な水素を複数有する化合物が架橋剤となり、また、逆に活性水素を有する重合体を用いた場合には、多官能性化合物が架橋性剤となる。

【0044】

例えば、官能基としてエポキシ基を含有するポリマー（例えば、グリシジルアクリレート等を構成成分とする重合体など）をもちい、架橋剤としてアミン類を用いると反応してイミノ基が生成し架橋を形成する。

【0045】

【化3】



【0046】

ここで、R' はやはりポリマー残基を表し、R'' はアミン残基を表す。

これらの架橋剤として、は前記イソシアネート基を有する重合体の場合に用いることのできるアミンが架橋剤が好ましく用いられる。

【0047】

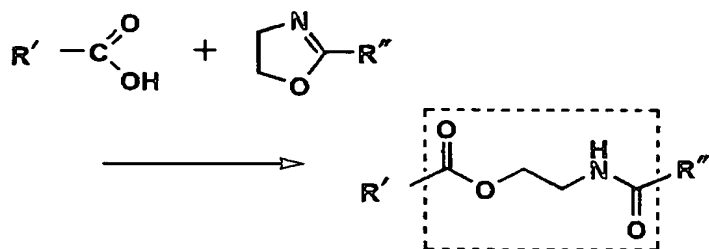
架橋反応としては更に、カルボキシル基とオキサゾリン基の反応によるアミドエステル形成がある。

【0048】

カルボキシル基含有ポリマー（例えば、アクリル酸、メタアクリル酸等を共重合成成分とするアクリル樹脂）を用いる場合、ポリマーの重合度をあげるために、例えば、オキサゾリン基含有水溶性ポリマーであるエポクロスWSシリーズ（日本触媒製）を用い架橋反応させることができる。以下のように架橋構造としてはアミドエステル結合を形成する。これにより分子量が増大し耐溶剤性が増す。

【0049】

【化4】



【0050】

ここで、 R' はやはりポリマー残基を表し、 R'' は反応性のオキサゾリン基に連結した架橋剤残基を表す。

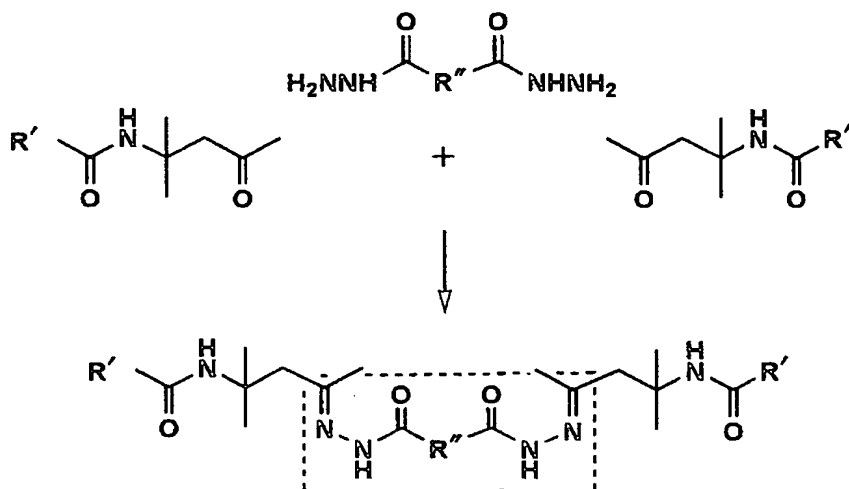
【0051】

また、ヒドラジド形成によって架橋してもよい。活性な水素を有するヒドラジド架橋剤、

$H_2NHNCO-R''-CONHNH_2$ (ここで R'' はアルキレン等の2価の基を表す)、例えば、アジピン酸ヒドラジド (ADH; 協和発酵製) 等を用い、一方、ポリマーとして、このような活性な水素と反応することのできる、カルボニル基の様な官能基を有するモノマー成分 (例えばダイアセトンアクリルアミド; 協和発酵製) を共重合成分として有するアクリル系重合体を着色微粒子分散体の樹脂として用いることで、ヒドラゾン結合による架橋を形成できる。

【0052】

【化5】



【0053】

架橋反応は、要は、活性な水素とこれと反応する官能基との反応によるもので、これら活性水素あるいは官能基が樹脂中あるいは架橋剤中のどちらにあってもよい。上記に典型的に用いられる架橋反応を示したが、上記以外の反応を架橋反応を用いても勿論かまわない。例えば、前記グリシジルメタクリレート等のほか、N-メチロール基を有するN-メチロールアクリルアミド等も官能基を有するモノマーと考えられる。

【0054】

また、上記以外にも、架橋反応を行えるような、反応成分或いは基を、それぞれポリマー中および架橋剤中に用いてもよい。

【0055】

また、特にシェルポリマーの場合、多官能性ビニルモノマーを用いて、シェル形成と同時に、架橋反応をさせることができる。

【0056】

これらの多官能性ビニルモノマーの好ましい例としては、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートまたはジビニルベンゼン等がある。

【0057】

本発明において、架橋構造を形成する基あるいはその組み合わせとして、以上の基を例に挙げたが、本発明はこれに限定されるものでなく、架橋により分子量の増加をもたらし、樹脂のT_g等、耐溶剤性や膨潤性に影響を与えるものであれば、好ましく用いることができる。

【0058】

本発明において、コア形成に用いる着色微粒子を構成する樹脂（ポリマー）は、各種用いることが可能であるが、該樹脂（ポリマー）のT_gは、少なくとも1種以上はT_gが10℃以上であるものを用いる方が好ましく、本発明において使用可能な樹脂（ポリマー）は、前記のイソシアネート基或いはエポキシ基の様な官能基、また水酸基やカルボキシル基等の活性水素を有するポリマーであり、それぞれの構成成分となるモノマーが入手可能であることから、重合性ビニルモノマーとの共重合から得られる共重合ポリマーが好ましい。これら官能基或いは活性水素を有するポリマーは、常法に従いラジカル重合法によって容易に合成することができる。

【0059】

前記の官能性基、また活性水素をそれぞれ有するビニルモノマーと共に、共重合体を形成する好ましい共重合ビニルモノマーの具体例としては、例えば、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、2-フェノキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸〔2-アセトアセトキシエチル〕、トリエチレングリコールメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、スチレン、 α -メチルスチレン、マレイン酸、アクリロニトリル等のビニルモノマーが挙げられる。

【0060】

架橋結合を形成するための活性水素或いは、官能基を有するモノマー成分は、

それぞれ、形成する架橋構造によって（即ち、官能基の種類また架橋剤によって異なるが）0.1～30質量%、好ましくは0.3～15質量%の範囲で含有される。あまり少ないと架橋結合の形成が少ないために、本発明の効果がなく、また、多すぎると、樹脂の染料との相互作用や溶剤に対する親和性が大きく変化してしまう。

【0061】

本発明に係わる樹脂（ポリマー）としては、前記架橋に寄与する以外にも、また、ヒドロキシル基、カルボキシル基を有するモノマーを、また、スルホン酸基、燐酸基、4級アンモニウム基等の親水性基を有するモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のモノマーを20質量%以下の比率で用いてもよい。

【0062】

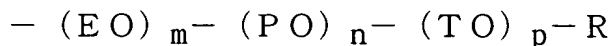
これら重合性ビニルモノマーを公知の手法を用い、前記官能基あるいは活性水素を有するビニルモノマーとラジカル共重合させることによって、本発明に係わる、未架橋のポリマーが得られる。

【0063】

本発明に係わる未架橋の樹脂（ポリマー）には、立体障害性を有する基を有する成分を導入して、分散するとき粒子間架橋を抑制することが好ましい。立体障害性を有する基としては、粒子の安定性からも親水性、かつ長鎖のポリエチレンオキサイド或いはポリプロピレンオキサイド等の基が好ましく、例えば、下記一般式（1）で表される構造を同時に含有している成分を有する樹脂が好ましい。

【0064】

一般式（1）



ここにおいて、EOはエチレンオキサイド基、POはプロピレンオキサイド基、TOはテトラメチレンオキサイド基を表し、それぞれランダム或いはブロック共重合している。EO、POまたはTOで表されるこれらのエチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、更にテトラメチレンオキサイド基は更に置換され

ていてもよい。m、n、pはそれぞれ0～500までの整数であり、 $2 \leq m + n + p \leq 500$ 、Rは水素原子、ヒドロキシル基またはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基等の置換基を表すが、Rは活性な水素をもたない基であることが好ましい。好ましいアルキル基としては、メチル、エチル、ブチル等炭素数1～22までの直鎖、或いは分岐のアルキル基、またやはり炭素数1～22までのシクロプロピル基、シクロペンチル基等の脂環式基であってもよい。これらはさらに他の置換基で置換されていてもよいが、置換基は活性な水素をもたない基であることが好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の基であり、やはり、活性な水素をもたない置換基で置換されていてもよい。また、ヘテロ環基としては、アジリジン、ピロリジン、フラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、ピリダジン等のヘテロ環基があげられ、これらに限定されないが、これらのヘテロ環基は、活性水素をもたないものが好ましく、さらに、置換基を有していてもよく、また、置換基も活性な水素をもたないものが好ましい。

【0065】

一般式(1)で表される、親水性かつ立体障害性を有するポリエチレンオキサイド或いはポリプロピレンオキサイド等の基を有する樹脂は、架橋構造を形成するために用いられる官能基あるいは活性な水素を有する樹脂と混合し用いてもよい。但し、好ましいのは、前記親水性かつ立体障害性を有するポリエチレンオキサイド或いはポリプロピレンオキサイド等の基を有する樹脂が、同時に架橋構造を形成するための官能基あるいは活性水素を有する樹脂であって、同一ポリマー中にこれらの基を同時に有する均一な構造を有していることが好ましい。

【0066】

ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基は、親水性の基であるが、前記調製された着色微粒子の表面を立体的に保護すると考えられ、粒子間の架橋を抑え、凝集を抑え、それにより微粒子で安定な分散体を得ることができる。あまり疎水性の高い基では、粒子表面を覆う効果が小さくなるためと考えられるが、本発明の効果が小さくなる。

【0067】

前記親水性のポリエチレンオキサイド鎖やポリプロピレンオキサイド鎖をポリマー中に導入するには、前記一般式（１）で表される基を含有するビニルモノマーを用いて前記のビニルモノマーと共重合するのが好ましく、これらビニルモノマーの具体的な例としては日本油脂製ブレンマーシリーズ、代表的には、ブレンマーAMEシリーズ（ブレンマーAME-400等）、ブレンマーPMEシリーズ、（ブレンマーPME-1000、ブレンマーPME-4000等）、ブレンマー50POEP-800B、ブレンマー55PETシリーズ（ブレンマー55PET800等）、ブレンマーPPシリーズ（ブレンマーPP800等）がある。

【0068】

また、これらのポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基の末端となる前記一般式（１）においてRで表される基は、活性な水素を含有しないものが好ましい。活性水素を有する場合、官能基を有する架橋剤によって粒子間架橋が起こる可能性がある。

【0069】

本発明に用いる前記一般式（１）で表されるポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基を有する重合性ビニルモノマーを他の共重合成分とラジカル共重合させることで、これらの構成成分を有する樹脂（ポリマー）を得ることができるが、ポリマー成分中にポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基を有するモノマー成分は1～60質量%、好ましくは3～30質量%の割合で含有しているものが好ましい。少ない場合には当然、架橋剤による架橋反応が粒子間で起こるため凝集が避けられない。また、多すぎる場合にはやはりポリマー全体が親水性となるため、色材との親和性が低下し、相分離等を起こすためやはり安定な微粒子分散体を形成しない或いは凝集が大きくなる等好ましくない。

【0070】

本発明において、好ましい樹脂（ポリマー）の例について、実施例中にいくつかの組成例を示した。

【0071】

次に、上記ポリマーとともに種粒子中に封入される色材について説明する。

該色材としては、上記ポリマーに溶解或いは分散可能な色材であれば特に制限無く用いることができ、例えば、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料及び塩基性染料等を挙げることができるが、良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが好ましい。上記分散染料として、特に好ましい具体例を以下に示すが、これのみに限定されるものではない。特に好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー 5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184：1、186、198、199、204、224 及び 237；C. I. ディスパーズオレンジ 13、29、31：1、33、49、54、55、66、73、118、119 及び 163；C. I. ディスパーズレッド 54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167：1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356 及び 362；C. I. ディスパーズバイオレット 33；C. I. ディスパーズブルー 56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165：1、165：2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365 及び 368；並びに C. I. ディスパーズグリーン 6：1 及び 9 等が挙げられる。一方、上記油性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. ソルベント・ブラック 3、7、27、29 及び 34；C. I. ソルベント・イエロー 14、16、19、29、56 及び 82；C. I. ソルベント・レッド 1、3、8、18、24、27、43、51、72、73、132 及び 218；C. I. ソルベント・バイオレット 3；C. I. ソルベント・ブルー 2、11 及び 70；C. I. ソルベント・グリーン 3 及び 7；並びに C. I. ソルベント・オレンジ 2 等が挙げられる。

【0072】

また、水や各種有機溶剤に不溶な顔料をポリマー媒体中に分散して用いること

も可能である。

【0073】

本発明に使用できる顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0074】

具体的な有機顔料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0075】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0076】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C

． I． ピグメントブルー 1 5 : 2、C． I． ピグメントブルー 1 5 : 3、C． I．
． ピグメントブルー 1 6、C． I． ピグメントブルー 6 0、C． I． ピグメント
グリーン 7 等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

本発明のインクに使用する顔料分散体の平均粒径は 1 0 ~ 2 0 0 n m であることが好ましく、1 0 ~ 1 5 0 n m がより好ましく、1 0 ~ 1 0 0 n m がさらに好ましい。顔料分散体の平均粒径が 1 5 0 n m を越えると光沢メディアに記録した画像では光沢感の劣化が起こり、トランスペアレンシーメディアに記録した画像では著しい透明感の劣化が起こる。また、顔料分散体の平均粒径が 1 0 n m 未満になると顔料分散体の安定性が悪くなり易く、インクの保存安定性が劣化し易くなる。

【 0 0 7 8 】

顔料分散体の粒径測定は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。また、透過型電子顕微鏡による粒子像撮影を少なくとも 1 0 0 粒子以上に対して行い、この像を I m a g e - P r o (メディアサイバネティクス製)等の画像解析ソフトを用いて統計的処理を行うことによっても求めることが可能である。

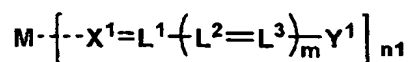
【 0 0 7 9 】

色材として、あるいは、特開平 9 - 2 7 7 6 9 3 号、特開平 1 0 - 2 0 5 5 9 号、特開平 1 0 - 3 0 0 6 1 号に示されるような、金属錯体色素も使用可能である。たとえば、特開平 1 0 - 2 0 5 5 9 号に記載の一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される色素が使用可能である。

【 0 0 8 0 】

【化 6】

一般式(I)



一般式(II)



【0 0 8 1】

一般式 (I) において、 X^1 は、金属イオンと少なくとも2座の配位結合を形成可能な構造を有する原子の集まりを表し、 Y^1 は芳香族炭化水素環、5員或いは6員の複素環又は $-L^4=Y^2$ を表し、 Y^2 は含窒素の5員或いは6員の複素環を表す。 L^1 、 L^4 は置換又は非置換のメチン基並びに窒素原子を表し、 L^2 、 L^3 は置換又は非置換のメチン基を表す。 M は金属イオンを表し、 X^1 で形成される原子の集まりと少なくとも2座の配位結合を形成している。 m は0、1、2又は3の整数を表し、 $n1$ は1、2又は3の整数を表す。又、一般式 (II) において、 X^3 、 Y^3 、 M 及び $n2$ はそれぞれ上記 X^1 、 Y^1 、 M 及び $n1$ と同義である。

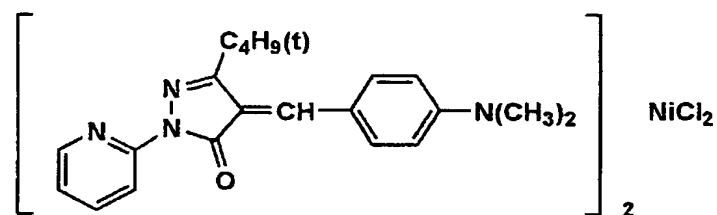
【0 0 8 2】

さらにこれらの具体例として以下の色素が挙げられる。

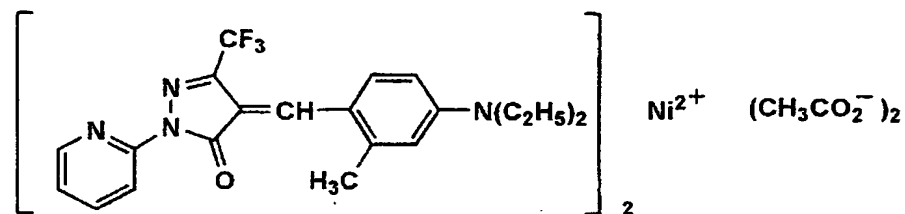
【0 0 8 3】

【化7】

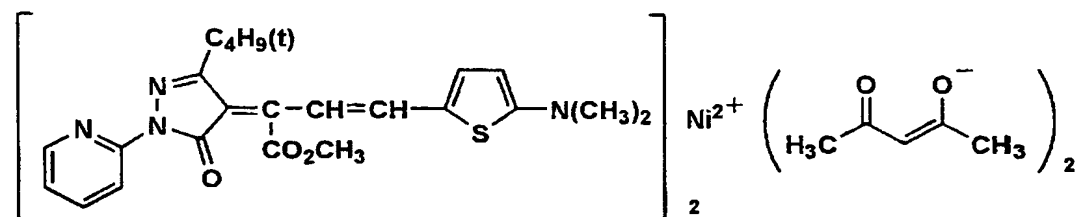
D-1



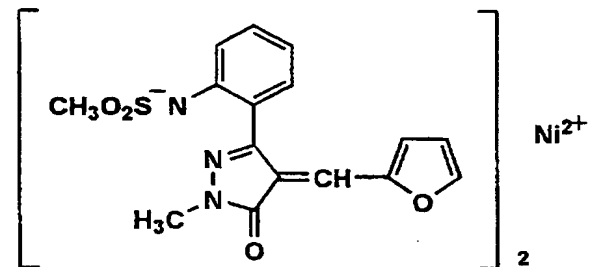
D-2



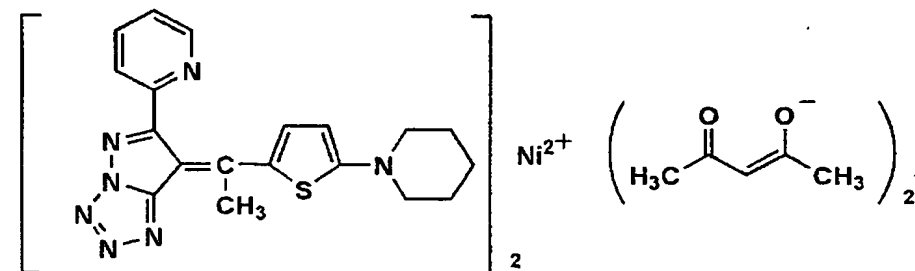
D-3



D-4



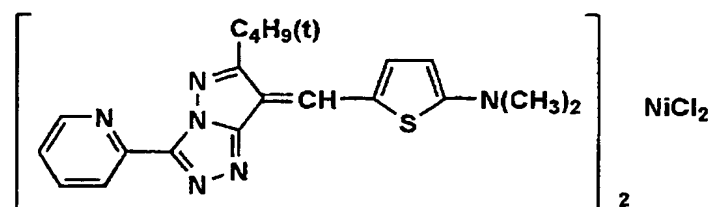
D-5



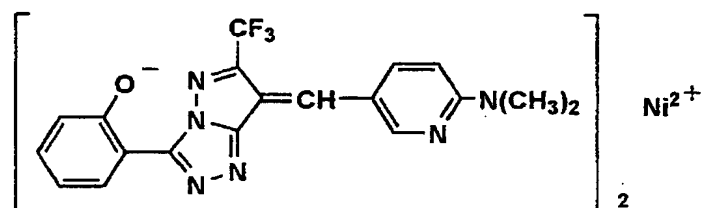
【0084】

【化 8】

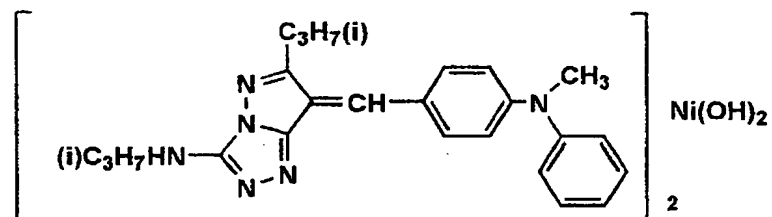
D-6



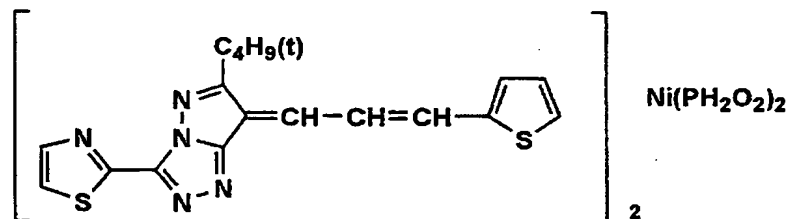
D-7



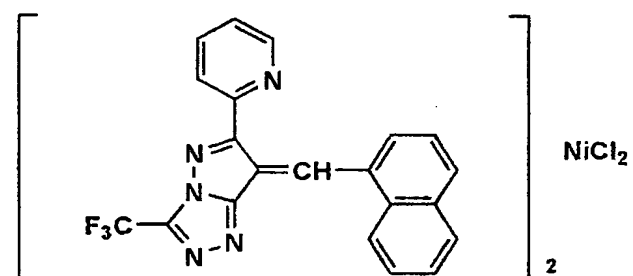
D-8



D-9



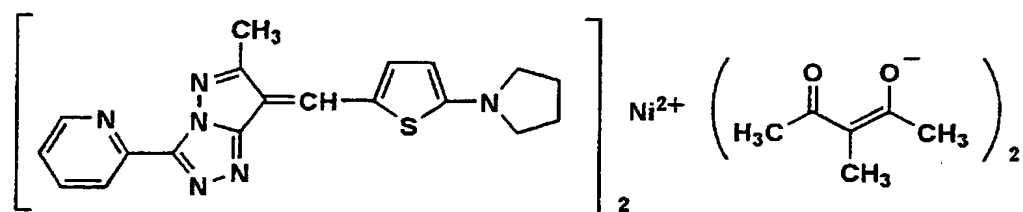
D-10



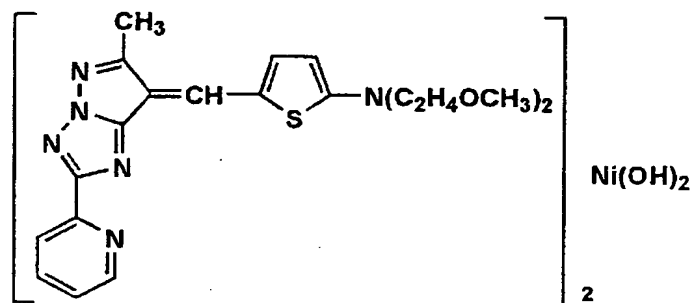
【0085】

【化9】

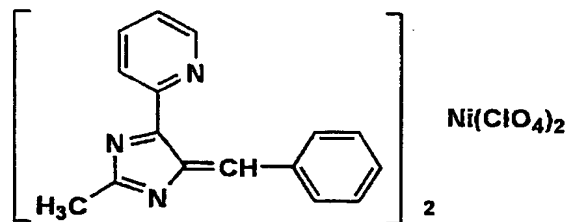
D-11



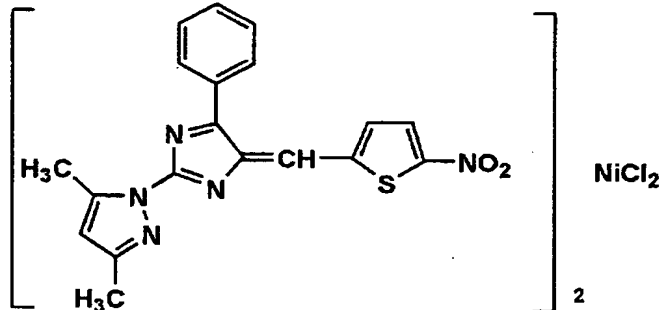
D-12



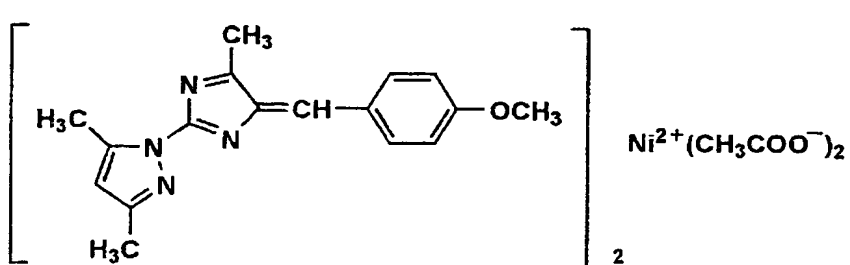
D-13



D-14



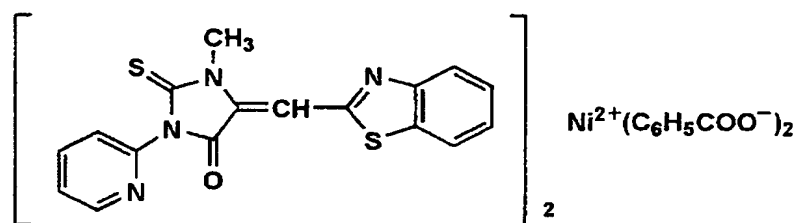
D-15



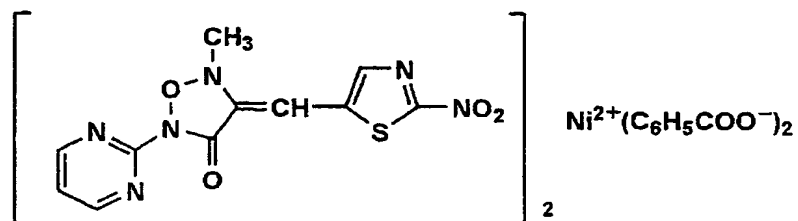
【0086】

【化10】

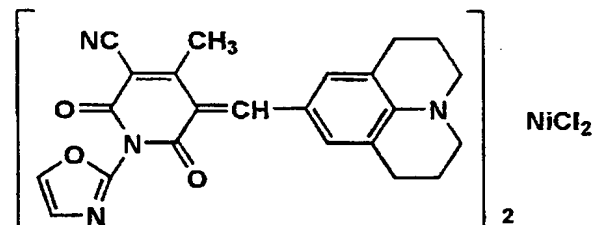
D-16



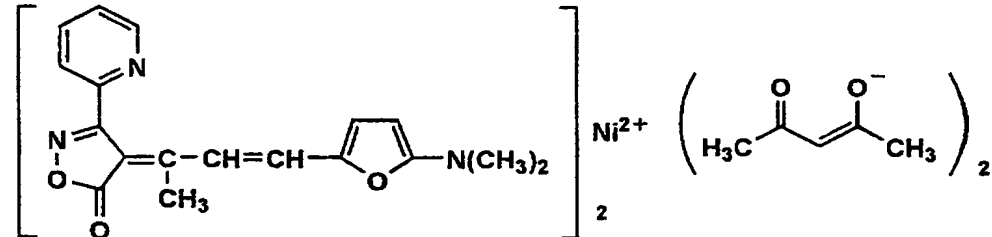
D-17



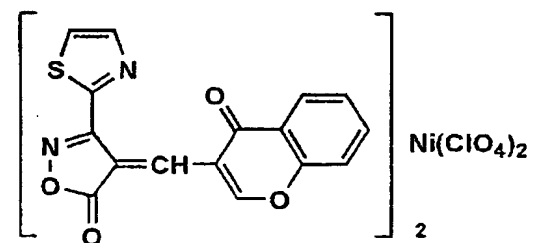
D-18



D-19



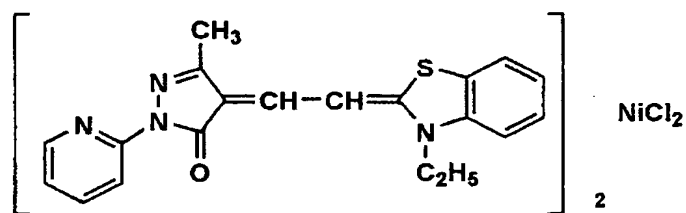
D-20



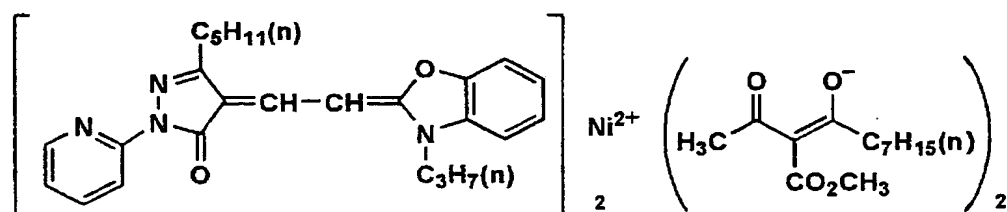
【0087】

【化 11】

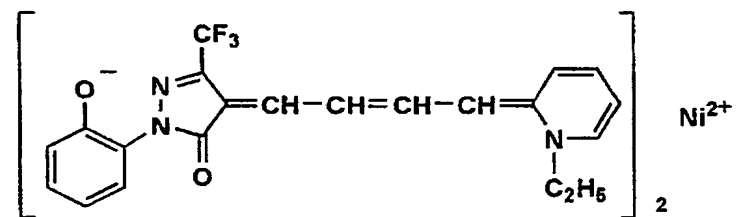
D-21



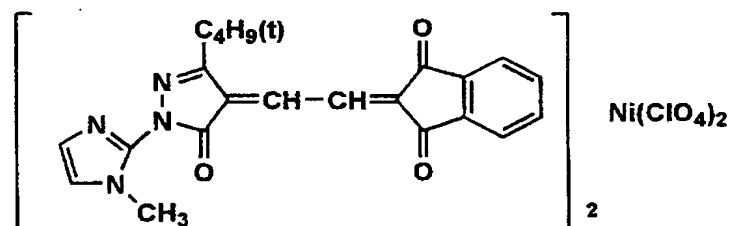
D-22



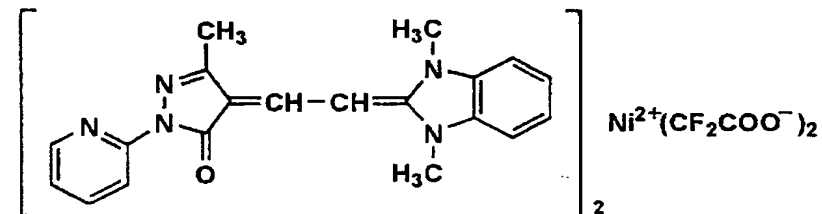
D-23



D-24



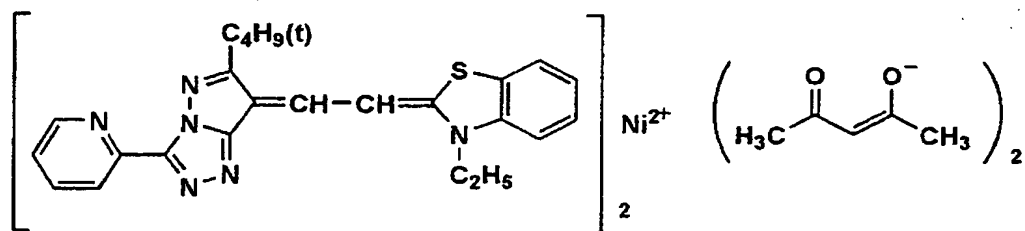
D-25



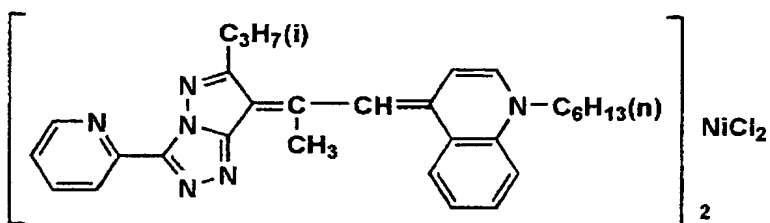
【0088】

【化 12】

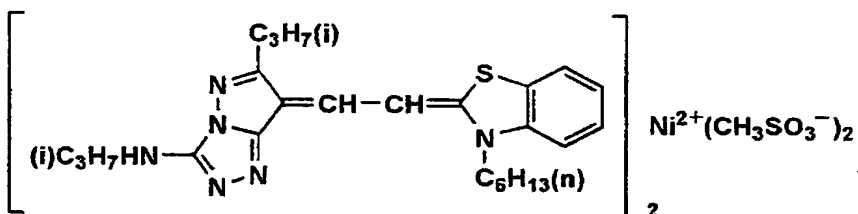
D-26



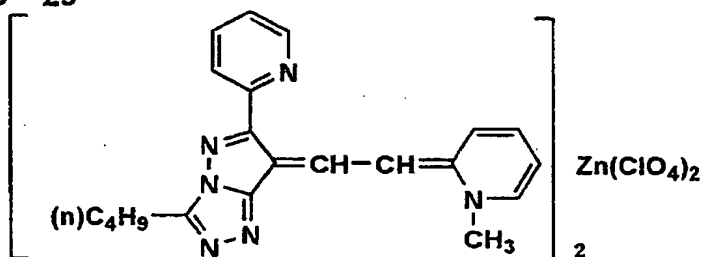
D-27



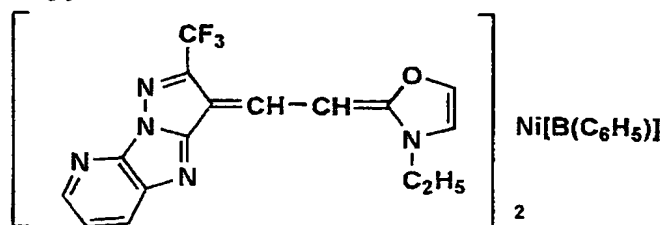
D-28



D-29

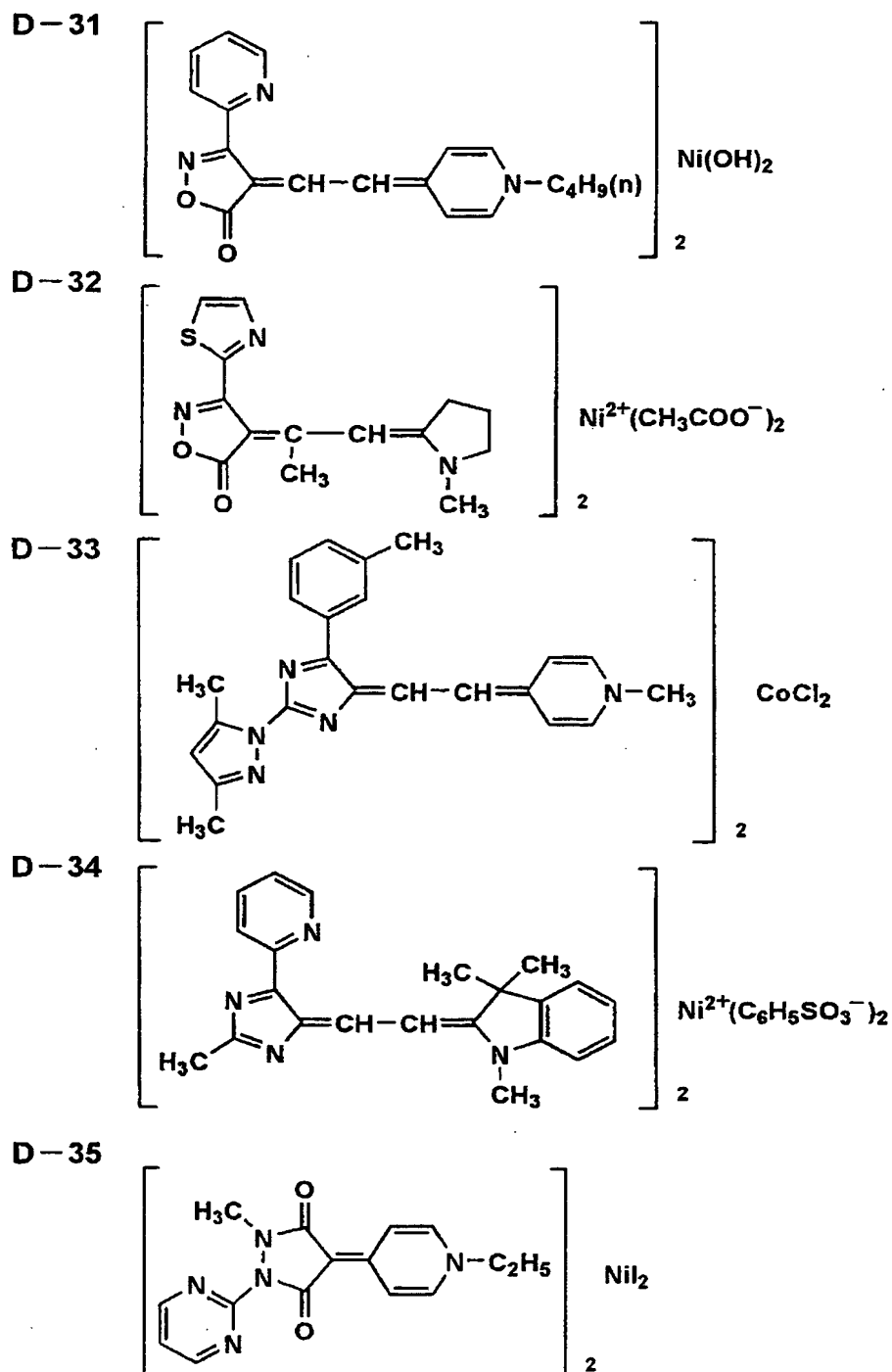


D-30



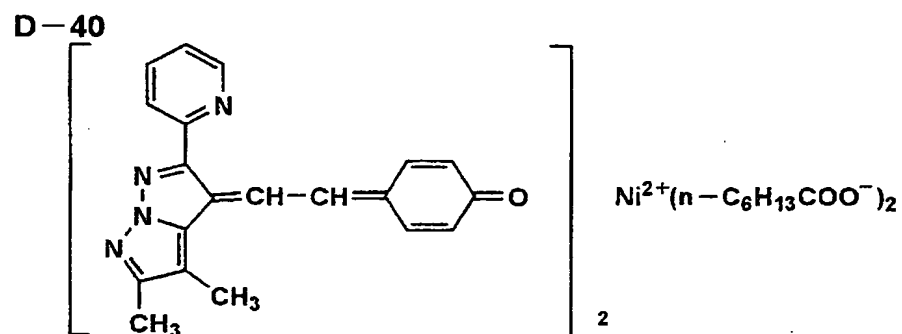
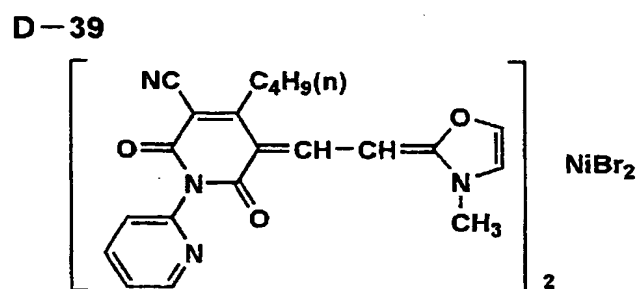
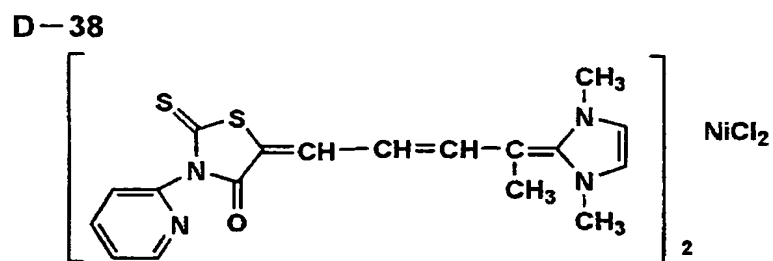
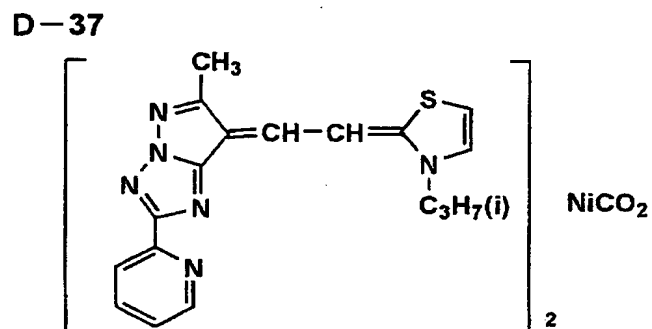
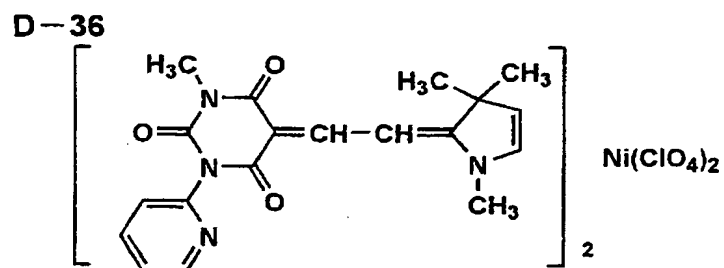
【0089】

【化 13】



【0090】

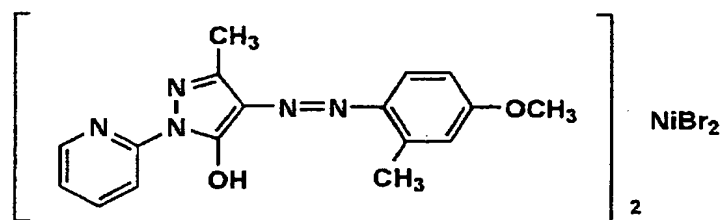
【化14】



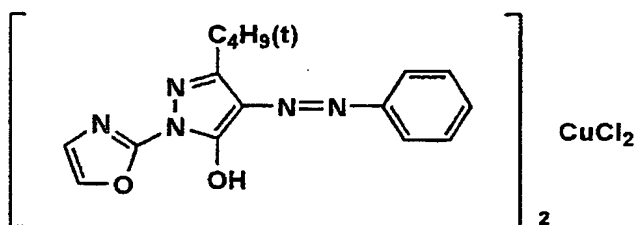
【0091】

【化15】

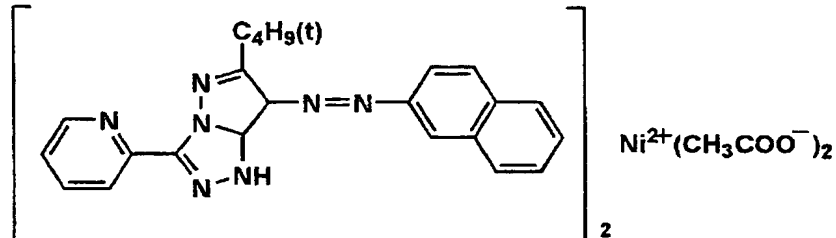
D-41



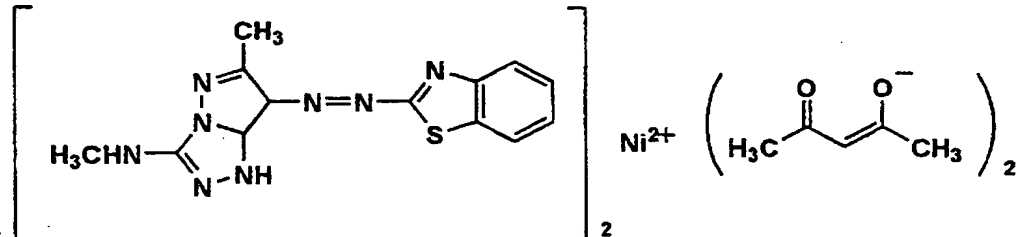
D-42



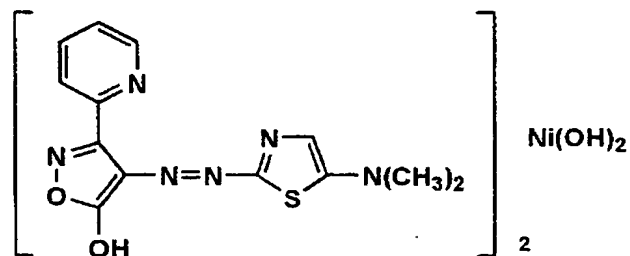
D-43



D-44

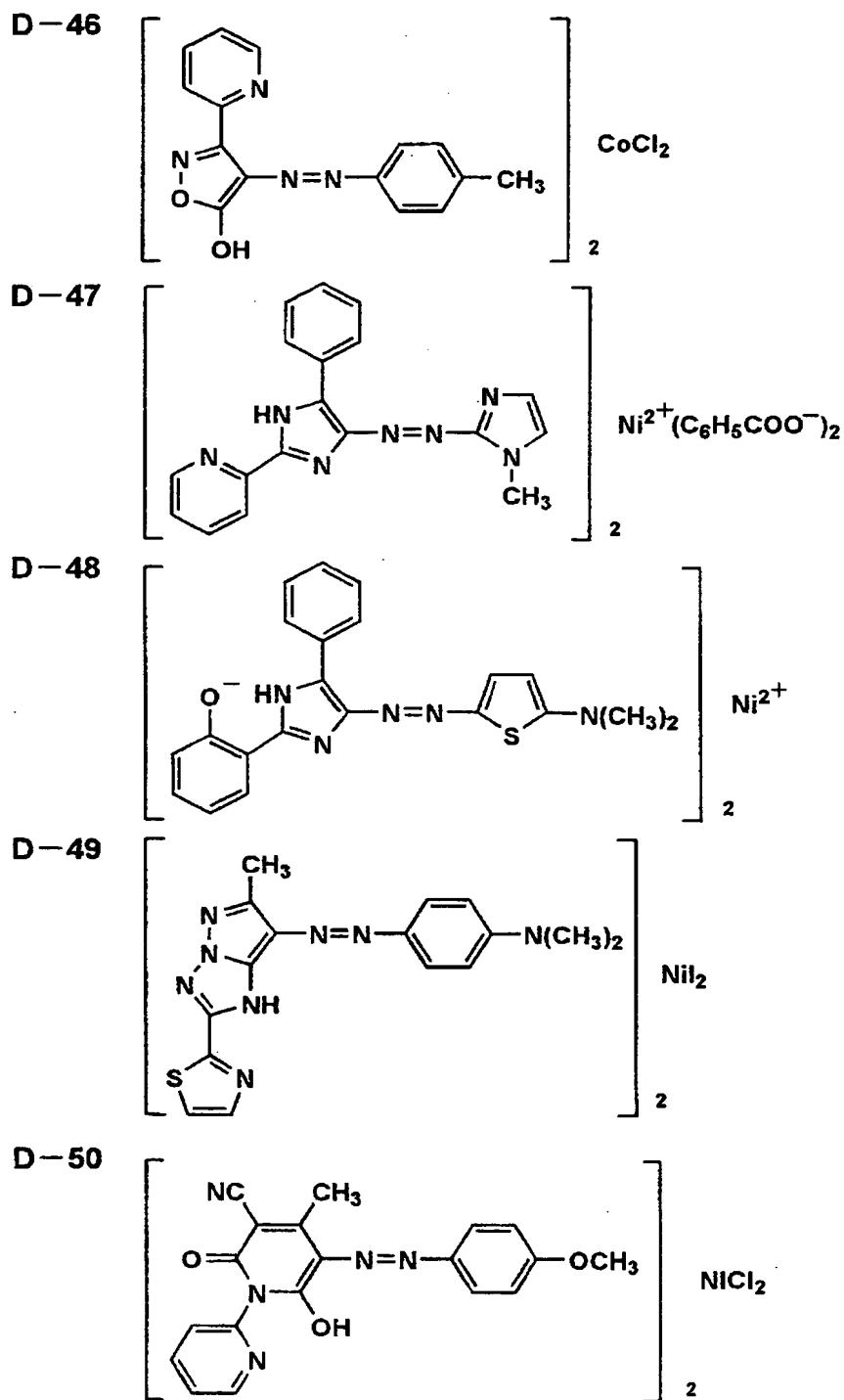


D-45



【0092】

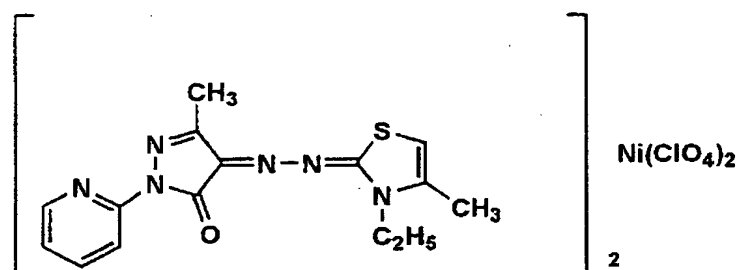
【化16】



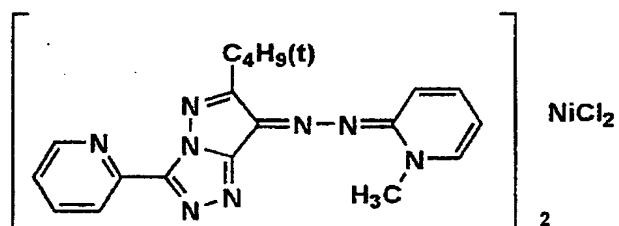
【0093】

【化17】

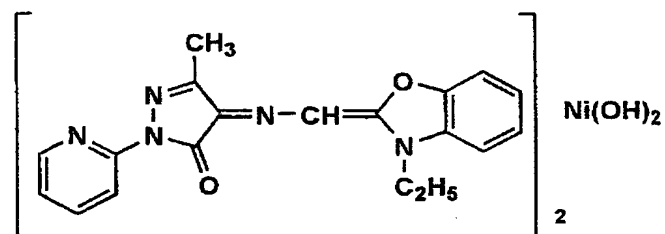
D-51



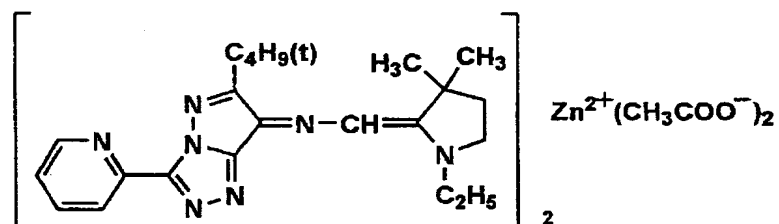
D-52



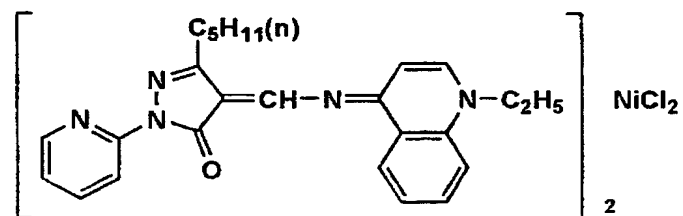
D-53



D-54



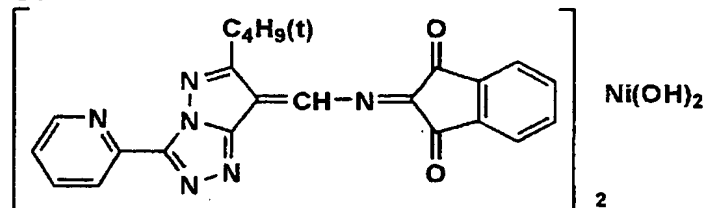
D-55



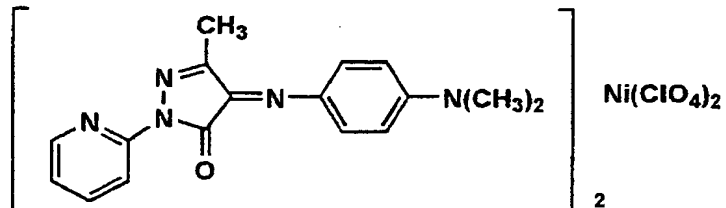
【0094】

【化18】

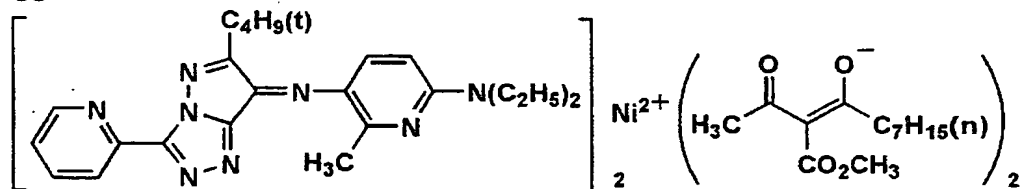
D-56



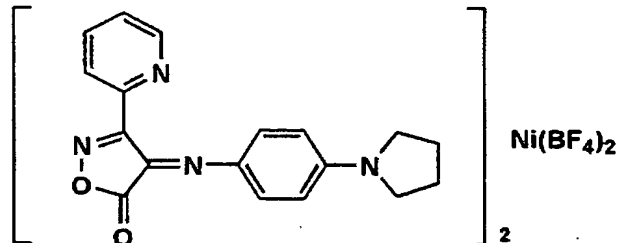
D-57



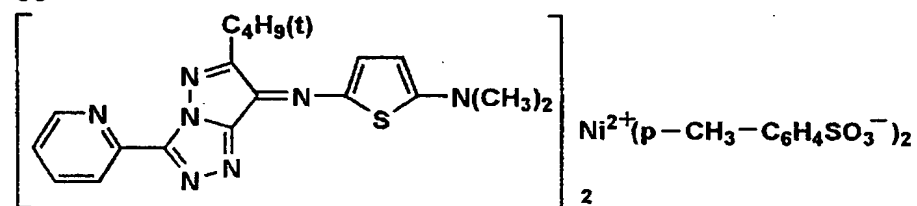
D-58



D-59

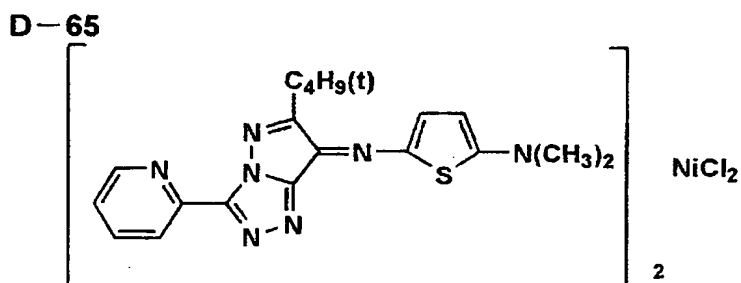
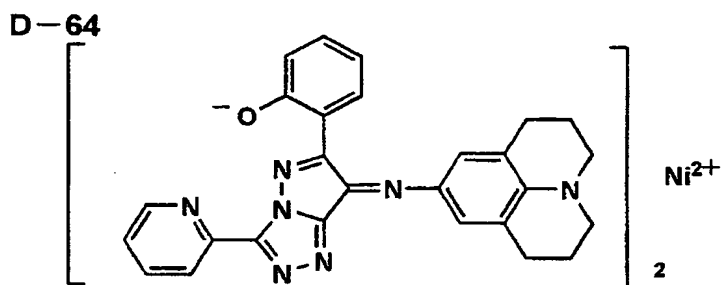
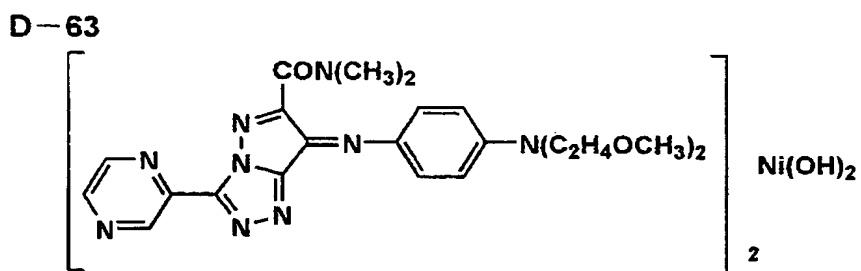
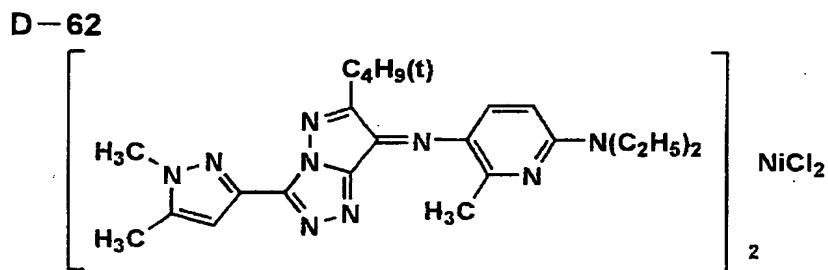
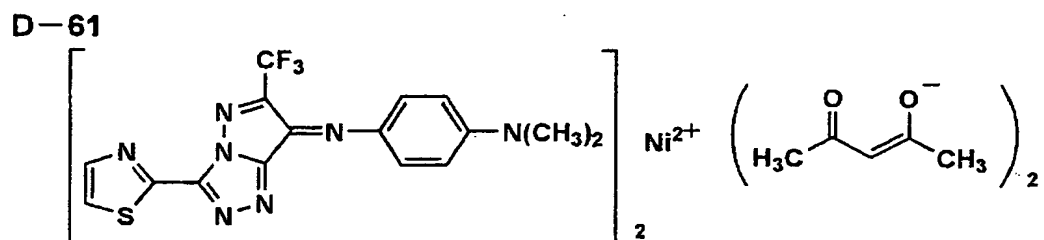


D-60



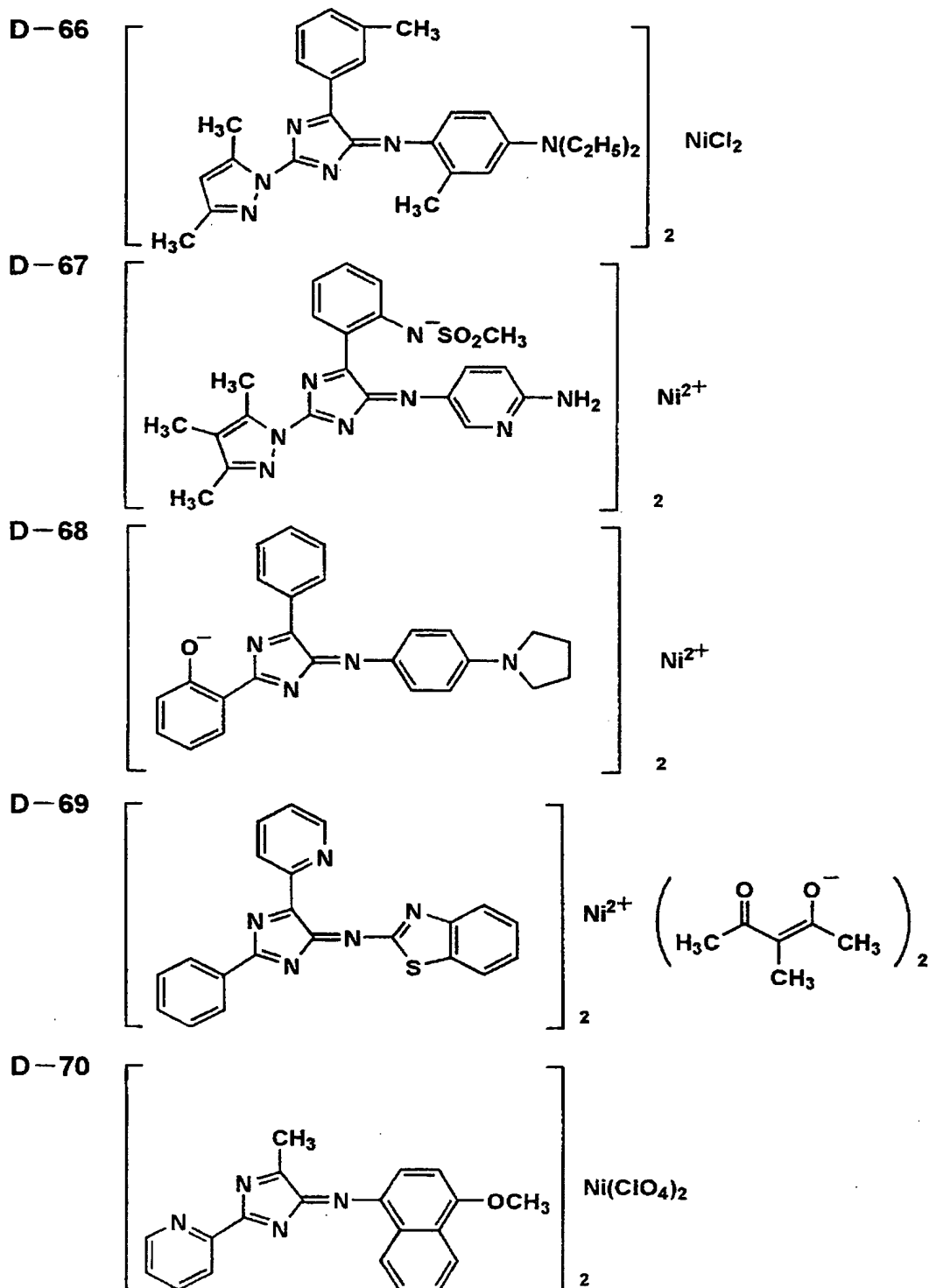
【0095】

【化 1 9】



【 0 0 9 6 】

【化 20】



【0097】

本発明においては、これらのポリマーを色材および有機溶剤共に混合し、水性

媒体中において、必要であれば乳化剤を用いて、乳化・分散し、その後、有機溶剤等を留去することで、架橋前の着色微粒子分散体を得られるが、乳化の際にもちいることのできる乳化剤としては、通常のノニオン系乳化剤として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンオクアルキルエーテル類；例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノラウレート等のソルビタン高級脂肪酸エステル类等、

またアニオン系乳化剤として、例えば、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類；例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類等を用いることができる。

【 0 0 9 8 】

また、前記の乳化剤に代え、或いはそれに加え、重合可能な乳化剤（反応性乳化剤）を用いるのが好ましい。

【 0 0 9 9 】

反応性乳化剤としては、アニオン系及びノニオン系のいずれの乳化剤でも特に限定されず、例えば、（メタ）アリル基、（メタ）アクリル基、スチリル基などのラジカル重合性不飽和基を有する乳化剤が単独で又は2種類以上組み合わせて使用できる。

【 0 1 0 0 】

反応性乳化剤としては、アニオン系及びノニオン系のいずれの乳化剤でも特に限定されず、例えば、（メタ）アリル基、（メタ）アクリル基、スチリル基などのラジカル重合性不飽和基を有する乳化剤が単独で又は2種類以上組み合わせて使用できる。

【 0 1 0 1 】

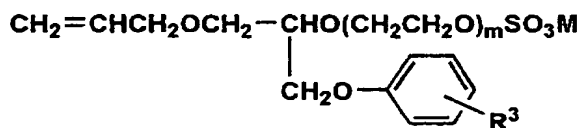
このようなアニオン系反応性乳化剤としては、例えば、下記一般式（2）～（

5) で表される反応性乳化剤を挙げることができる。

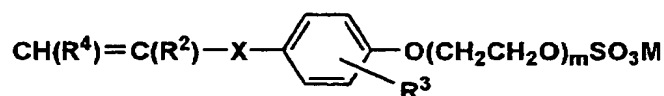
【0102】

【化21】

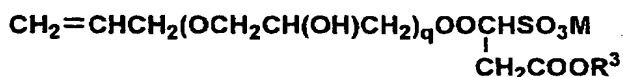
一般式(2)



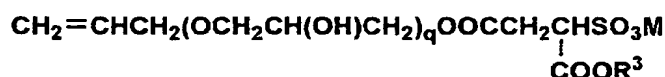
一般式(3)



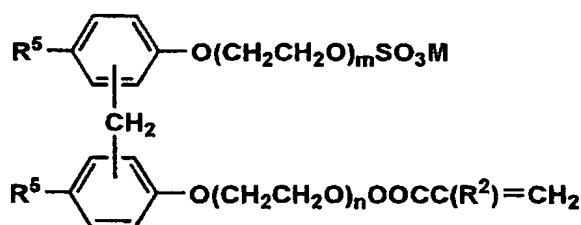
一般式(4)



又は



一般式(5)



【0103】

式中、 R^2 は水素、メチル基、 R^3 は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、 R^4 は水素又はメチル基、 R^5 は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、Xは単結合またはメチレン基、Mはアルカリ金属、mは1～50の自然数、nは1～50の自然数、qは0又は1である。

【0104】

上記一般式(2)で表されるアニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば、「アデカリアソープ SE-10N」、「アデカリアソープ SE-20N」、「アデカリアソープ SE-30N」(以上、旭電化工業(株)製)が、上記一般式(3)で表されるアニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」、「アクアロン HS-20」、「アクアロン HS-30」(以上、第一工業製薬(株)製)等が、また、上記一般式(4)のアニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「ラテムル S-120」、「ラテムル S-120A」、「ラテムル S-180」、「ラテムル S-180A」(以上、花王(株)製)、「エレミノール JS-21」(以上、三洋化成工業(株)製)等が、一般式(5)のアニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「アントックス MS-60」(日本乳化剤(株)製)を挙げることができる。

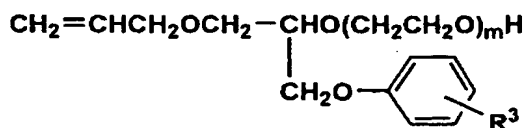
【0105】

その他、アニオン系反応性乳化剤としては、例えば「ラテムル ASK」(花王(株)製)等のアルキルアルケニルコハク酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「エレミノール RS-30」(三洋化成工業(株)製)等のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート硫酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「RA-1120」、「RA-2614」(以上、日本乳化剤(株)製)等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル脂肪族不飽和ジカルボン酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「アントックス MS-2N」(日本乳化剤(株)製)等の(メタ)アクリル酸スルホアルキルエステル塩系反応性乳化剤；フタル酸ジヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート硫酸エステル塩系反応性乳化剤；例えば「H-3330PL」(第一工業製薬(株)製)等のモノもしくはジ(グリセロール-1-アルキルフェニル-3-アリル-2-ポリオキシアルキレンエーテル)リン酸エステル塩系反応性乳化剤等が、また、ノニオン系反応性乳化剤としては、例えば、下記一般式(6)及び(7)で示される反応性乳化剤を挙げることができる。

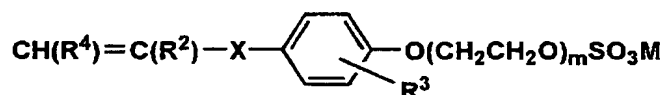
【0106】

【化 2 2】

一般式(6)



一般式(7)



【0107】

式中、 R^2 は水素、メチル基、 R^3 は炭素数6～18のアルキル基、 m は1～50の自然数、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基、 R^4 は水素又はメチル基、 X は単結合またはメチレン基、 M はアルカリ金属である。

【0108】

上記一般式(6)で表されるノニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」(以上、旭電化工業(株)製)等が、一般式(6)で表されるノニオン系反応性乳化剤の具体例としては、例えば「アクアロン RN-10」、「アクアロン RN-20」、「アクアロン RN-30」、「アクアロン RN-50」(以上、第一工業製薬(株)製)等が、またその他、例えば「RMA-564」、「RMA-568」(以上、日本乳化剤(株)製)等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル(メタ)アクリレート系反応性乳化剤；例えば「RMA-1114」(日本乳化剤(株)製)等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル(メタ)アクリレート系反応性乳化剤等も挙げることができる。

【0109】

これら反応性乳化剤の使用量は、ポリマーの合計100質量部当たり、一般に0.1～30質量部、好ましくは2～25質量部、特に好ましくは3～20質量部の範囲で用いるのがよい。

【0110】

これらの乳化剤は、粒子近傍に安定な電気二重層を形成すると同時に、樹脂との反応性を有するために、乳化時或いは乳化後に、樹脂中にポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖と共に架橋を導入でき好ましい。

【0111】

これらの色材および前記樹脂からなる着色微粒子については、各種の乳化法で製造することができる。乳化法としては、各種の方法を用いることができる。それらの例は、例えば、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の86ページの記載にまとめられている。本発明においては、特に、超音波、高速回転せん断、高圧による乳化分散装置を使用することが好ましい。

【0112】

超音波による乳化分散では、いわゆるバッチ式と連続式の2通りが使用可能である。バッチ式は、比較的少量のサンプル作製に適し、連続式は大量のサンプル作製に適する。連続式では、たとえば、UH-600SR（株式会社エスエムテ一製）のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積／流速×循環回数で求めることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計としてもとめられる。超音波の照射時間は実際上は10000秒以下である。また、10000秒以上必要であると、工程の負荷が大きく、実際上は乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要がある。そのため10000秒以上は必要でない。さらに好ましくは、10秒以上、2000秒以内である。

【0113】

高速回転せん断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の255～256ページに記載されているような、ディスパーミキサーや、251ページに記載されているようなホモミキサー、256ページに記載されているようなウルトラミキサーなどが使用できる。これらの型式は、乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。これらの高速回転せん断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターを有する装置の場合、攪拌翼とステーターとのクリアランスは通常0.5m

m程度で、極端に狭くはできないので、せん断力は主として攪拌翼の周速に依存する。周速が 5 m/S 以上 150 m/S 以内であれば本発明の乳化・分散に使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、 150 m/S にするにはモーターの性能を極端に上げる必要があるからである。さらに好ましくは、 $20\sim100\text{ m/s}$ である。

【0114】

高圧による乳化分散では、LAB 2000（エスエムテ社製）などが使用できるが、その乳化・分散能力は、試料にかけられる圧力に依存する。圧力は $10^4\text{ kPa}\sim5\times10^5\text{ kPa}$ の範囲が好ましい。また、必要に応じて数回乳化・分散を行い、目的の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、また、圧力を $5\times10^5\text{ kPa}$ にするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。さらに好ましくは $5\times10^4\text{ kPa}\sim2\times10^5\text{ kPa}$ の範囲である。

【0115】

これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて使用することが可能である。コロイドミルや、フロージェットミキサなども単独では本発明の目的を達成できないが、本発明の装置との組み合わせにより、短時間で乳化・分散を可能にするなど本発明の効果を高めることが可能である。

【0116】

本発明においては、前記油溶性染料を、前記ポリエチレンオキサイド基またはポリプロピレンオキサイド基、およびイソシアネート基等の架橋性基を有する共重合ポリマー樹脂と共に、酢酸エチル等の有機溶剤に溶解・混合した後、前記分散装置により乳化・分散し、溶剤を除去して水性の分散体を形成した後、架橋剤として例えば、前記ジエチレントリアミン、3-アミノプロパノール等のアミン化合物を、乳化、分散した水性分散体に混合して架橋させる。反応を促進するために、例えば、必要な場合には水性分散体を $40\sim90^\circ\text{C}$ の範囲で加温し、十分な時間（形成される架橋結合によって異なるが、例えば、数分から必要な場合には数時間をかけて）反応させ、微粒子内部での架橋反応を十分行わせることも好ましい。

【0 1 1 7】

また、反応が比較的ゆっくりである場合には、これら架橋剤は、ポリマー、染料と共に混合溶解して、その後乳化、分散するという方法でもよい。

【0 1 1 8】

ここにおいて水性分散体とは水を主体とする水系の媒体中に前記着色微粒子が分散しているものをいい、例えば非水溶性、或いは水溶性の有機溶媒が混合されていてもよいが、水を主体とする水系の媒体とは、媒体中での水の割合が50%以上のものをいい、水性インクの水性も同じ意味である。

【0 1 1 9】

また、前記本発明に係わる、前記のポリマー、色材等を溶解分散する有機溶剤としては、低沸点（例えば150℃以下、好ましくは100℃以下）の有機溶剤が好ましく、具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ブタノール、シクロヘキサノン等の溶剤を好ましく用いることができる。

【0 1 2 0】

本発明に係わる着色微粒子分散体は、このようにして形成した色材および樹脂（ポリマー）を含有する着色微粒子散体を種粒子として、これに重合可能な素材を添加、重合させ、更に、コアシェル構造とする。

【0 1 2 1】

重合可能な素材を添加して、種粒子上でシード重合させる方法としては、色材と樹脂を含有する着色微粒子の分散体を前記により形成した後、重合可能な素材として重合性不飽和二重結合を有するモノマーを添加し活性剤の存在下、乳化重合を行って、重合と同時に種粒子となる着色微粒子表面に沈着させる方法が本発明においては好ましい。この方法で形成した場合、好ましい場合には、後添加した重合性不飽和二重結合を有するモノマーは、前記種粒子上で重合してポリマーシェルを形成する。

【0 1 2 2】

色材と樹脂からなる着色微粒子を種粒子として、これに後添加して、種粒子上で重合させる重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、（

メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリル酸等、アクリルアミド類等から選ばれる化合物、スチレンや(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸エチルヘキシル等の(メタ) アクリル酸エステル類等が好ましいが、これらのモノマーに加えて、分子内にヒドロキシル基を含有する重合性不飽和二重結合を有するモノマー、例えば、ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート、或いはヒドロキシル基を有する重合性不飽和二重結合を有するモノマーを、後添加する原料モノマー全体の中で、最大50%、その他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーと混合して用い共重合させることが粒子の安定性を得る上で好ましい。

【0123】

このような共重合体として、例えば、スチレン/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、スチレン/アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が好ましい例としてあげられる。

【0124】

また、シェルの安定性を増す等の理由から、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を含有するモノマー或いはスルホン酸を含有するモノマー等、 pK_a 値で3~7の解離性基を含有するエチレン性不飽和モノマーを共重合成分の10%以下用いてもよい。これらのモノマー成分をシェル形成に用いることによって、当該コア/シェル着色微粒子の水分散体の安定性が向上する。

【0125】

また、前記架橋剤と反応する、官能基を有する重合性不飽和二重結合を有するモノマーを最大50%含有させて、シェル形成後に架橋を行う。例えば、イソシアネート基、エポキシ基等を含有する前記ビニルモノマー、オキサゾリン基と反応するカルボキシル基を含有するビニルモノマー、また、活性な水素を有するヒドラジド架橋剤、例えば、前記アジピン酸ヒドラジド(ADH; 協和発酵製)等と架橋反応する基を有するビニルモノマー等を用いて、シェル形成する。それによりシェル形成後に架橋剤により架橋反応をさせることができる。

【0126】

また、シェルにおいて架橋を導入する場合、前記酢酸ビニル、スチレン、(メ

タ) アクリル酸エステル類等の重合性不飽和二重結合を有するモノマーと共に、多官能性ビニルモノマー例えば、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートまたはジビニルベンゼン等を共重合成分として用いて、シェル形成してもよく、シェル形成と同時に、或いはシェル形成後にシェル内で3次元架橋反応をさせることができる。

【0127】

本発明においては、シェルに用いられるポリマー量は総ポリマー量の5質量%以上95質量%以下である。5質量%より少ないとシェルの厚みが不十分で、色材を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。また、シェルのポリマーが多すぎると、コアの色材保護能低下を起し易い。さらに好ましくは10質量%以上90質量%以下である。

【0128】

色材の総量は総ポリマー量に対して20質量%以上1000質量%以下であることが好ましい。色材量がポリマーに比して少なすぎると吐出後の画像濃度が上がらず、また、色材質量が多すぎるとポリマーの保護能が十分に得られない。

【0129】

このようにして形成された本発明に係わる着色微粒子分散体の着色微粒子の体積換算平均粒径は10～100nm、好ましくは20～80nmであり、この粒径範囲において安定であるため、鮮やかな色を有すると同時に、インクとしたときの安定性に優れる。

【0130】

前記架橋反応により、染料含有コアについては、あまり架橋を導入して、色材との相分離を起こさない範囲で、また、シェルについては、好ましくは最表面であるが、後述するように、架橋の導入により粒子間架橋が起こらないような適度な範囲で架橋を導入する必要がある。

【0131】

また、シェルについて、粒子間架橋を抑えるために、シェル形成するモノマー成分として、多官能性ビニルモノマーのような架橋を形成する基、或いは架橋剤と反応して共に架橋結合を形成する基を含有するモノマー成分に加えて、前記の

ように、ポリエチレンオキサイド或いはポリプロピレンオキサイド等の立体障害性を有する基を有する成分を導入して、粒子間架橋を抑制することも好ましい。

【0132】

この様にして形成される本発明に係わる着色微粒子分散体が、実際にコアシェル化されているかを評価することは重要である。本発明においては、個々の粒子径が100nm以下と非常に微小であるため、分析手法は分解能の観点から限られる。このような目的に沿う分析手法としては、TEMやTOF-SIMSなどが適用できる。TEMによりコアシェル化した微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散液を塗布、乾燥させ観察することができる。TEMの観察像は、有機物であるポリマーの種類のみではコントラスト差が小さいため、コアシェル化されているかどうかを評価するために、微粒子を、4酸化オスミウム、4酸化ルテニウム、クロロスルホン酸／酢酸ウラニル、硫化銀等を用いて染色する必要がある。コアだけの微粒子を染色しそのTEM観察を行い、シェルを設けたものと比較する。さらに、シェルを設けた微粒子と設けていない微粒子を混合後、染色し、染色度合いの異なる微粒子の割合がシェルの有無に一致しているかの確認を行う。

【0133】

TOF-SIMSような質量分析装置では、粒子表面にシェルを設けることで表面近傍の色材量がコアだけの時よりも減少していることを確認する。色材にコアシェルのポリマーに含有されていない元素がある場合、その元素をプローブとして色材含有量の少ないシェルが設けられたかを確認することができる。

【0134】

即ち、色材含有率（濃度）は、TOF-SIMSによって、個々の微粒子表面について、先ず質量数1～1000のイオンの総量を測定し、その中で染料に含有されるコアシェルのポリマーに含有されていない元素に由来するイオンの総量との比から求めることができる。この方法によりシェルとコア／シェル化を行っていないコア、それぞれの色材含有率を比較することによりそれぞれの色素含有率（濃度）を測定できる。TOF-SIMSでは、表面から深さ方向に数nmの元素分析ができるため本発明の様なコア／シェル微粒子の分析が可能である。

【0135】

そのような元素がない場合、適当な染色剤を用いてシェル中の色材含有量がシェルの設けていないものと比較することができる。

【0136】

又、コアシェル粒子をエポキシ樹脂内に埋胞し、ミクロトームで超薄い切片を作成、染色を行うことでコアシェル化はより明瞭に観察できる。上記のように、ポリマーや、色材にプローブとなりうる元素がある場合、TOF-SIMSやTEMによってコアシェルの組成、色材のコアとシェルへの分布量を見積もることができる。

【0137】

本発明においては、シェルにおける色材含有率（濃度）が、コア／シェル化を行っていないコアにおける色材含有率（濃度）の0.8以下である。好ましくは0.5以下であり、更に好ましくは0.2以下である（勿論0或いは限りなく0に近い値であってもよい）。これにより、ポリマーコアが、色材の主たる部分を包含することで、その堅牢性や色調を保持するのに寄与し、一方ポリマーシェルは色材を包含したこれら微粒子のインクサスペンションとしての安定性を増す事に寄与すると共にメディア上での色材の定着促進、凝集の防止、画質の向上や色材の堅牢性、色調の保持にも貢献する。

【0138】

必要な粒子径を得るには、処方最適化と、適当な乳化法の選定が重要である。処方は用いる色材、ポリマーによって異なるが、水中のサスペンションであるので、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。また、シェルを構成するポリマーに含有される色材は、前記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色材もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが必要である。親水性、疎水性は、例えば溶解性パラメータ（SP）を用いて見積もることができる。溶解性パラメータは、その値や、測定、計算法がPOLYMER HANDBOOK 第4版（JOHN WILEY & SONS, INC.）675ページからの記載が参考になる。

【0 1 3 9】

また、コア／シェルで用いられるポリマーは、その数平均分子量が5 0 0 ～ 1 0 0 0 0、特に1 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0であることが、印刷後の製膜性、その耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。

【0 1 4 0】

また、体積平均粒径の変動係数が8 0 %以下である分散体が好ましく経時での粒径変動も少ない。変動係数は5 0 %以下がさらに好ましい。

【0 1 4 1】

体積平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）写真の投影面積（少なくとも1 0 0 粒子以上に対して求める）の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して求めた。また、体積平均粒径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平均粒径で割ることで変動係数を求めた。或いは、動的光散乱法を利用して変動係数を求めることも出来る。例えば、大塚電子製レーザー粒径解析システムや、マルバーン社製、ゼータサイザーを用いて求める事が出来る。

【0 1 4 2】

粒径の変動係数は、粒径の標準偏差を粒径で割った値であるが、この値が大きいほど粒径の分布が広い事を意味する。体積平均粒径の変動係数が8 0 %以上であると、粒径分布が非常に広くなり、粒子間の表面物性にばらつきが生じ、これにより粒子の凝集を招きやすい。また、粒子の凝集はメディア上で、色材の光散乱を招き易く、画質の低下も招き易くする。

【0 1 4 3】

この様にして形成された、本発明にかわる着色微粒子分散体は、トータルのポリマー量として本発明のポリマーエマルジョン型水性インク中にポリマーが0. 5 ～ 5 0 質量%配合されることが好ましく、0. 5 ～ 3 0 質量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0. 5 質量%に満たないと、色材の保護能が十分でなく、5 0 質量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0144】

一方、上記色材は、該インク中に1～30質量%配合されることが好ましく、1.5～25質量%配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が1質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えるとエマルジョンの経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0145】

本発明の水性インクは、水を主体とする水性媒体とし、上記色材を封入したポリマーのエマルジョンからなり、該エマルジョンには従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び／又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等が含有されていてもよい。

【0146】

本発明に係わる着色微粒子分散体は、内部が架橋されており、耐溶剤性が高いため、これらの添加剤のうち、各種の有機溶剤、特に多価アルコール類のような以下に示す湿潤剤（低表面張力を実現する効果がある）との共存下での安定性が高く、凝集を起こしにくい。

【0147】

湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等、また、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン

、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルサルフォキサイド等のような水溶性有機溶剤があげられる。これらの一種又は二種以上を湿潤剤として使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1～50質量%配合することができ、更に好ましくは0.1～30質量%配合することができる。

【0148】

また、上記分散剤としては、特に制限されるものではないが、そのHLB値が8～18であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの粒径の増大抑制効果がある点から好ましい。

【0149】

分散剤として市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば花王（株）製の分散剤デモールSNB, MS, N, SSL, ST, P（商品名）が挙げられる。

【0150】

分散剤の配合量に特に制限はないが、本発明のインク中に、0.01～10質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.01質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難であり、10質量%を超えるとエマルジョンの粒径が増大したりエマルジョン安定性が低下し、ゲル化するおそれがあり、上記範囲内とすることが好ましい。

【0151】

また、上記消泡剤としては、特に制限なく、市販品を使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコーン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F（商品名）等が挙げられる。これら化合物の配合量に特に制限はないが、本発明のポリマーエマルジョン型水系インク中に、0.001～2質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.001質量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の

際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0152】

本発明のインクジェット記録用水性インクを使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。又吐出方式としては、電気－機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気－熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（R）型等）等など何れの吐出方式を用いても構わない。

【0153】

本発明のインクジェット記録用水性インクを用いた画像形成においては、例えば、インクジェット記録用水性インクを装填したプリンター等により、デジタル信号に基づきインクジェットヘッドよりインクを液滴として吐出させインク受容体に付着させることで、例えばインクジェット画像記録媒体上にインクジェット記録画像が形成されたインクジェットプリントが得られる。

【0154】

インクジェット画像記録媒体としては、例えば、普通紙、コート紙、キャストコート紙、光沢紙、光沢フィルム、OHPフィルムのいずれも使用することができ、なかでも例えば多孔質層が形成されている所謂空隙層を有する被記録媒体であれば好ましい。上述した支持体の素材或いは形状に特に限定されるものではなく、例えばシート状に形成されたもの以外に立体的な構造を有するものであってもよい。

【0155】

本発明の水性インクは、インクジェット記録用のインクとして以外に、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。本発明のサスペンションを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナーなどにも使用可能である。

【0156】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0157】

〈樹脂合成1〉

3リットルの四つ口フラスコに滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を付し、脱水したメチルエチルケトン 20 g を仕込み、80℃に加熱した。下記表1に示した組成割合でモノマーを総量が100 g となるように秤量し、更にN, N'-アゾビスイソバレロニトリル 2 g を前記モノマーに加えた混合液を、フラスコ中に2時間かけて滴下し、同温度にて5時間反応させた。その後メチルエチルケトン 80 g を添加し冷却、50質量%のポリマー溶液を得た。

【0158】

【表1】

モノマーポリマー	R 1	R 2	R 3	R 4	R 5
ブレンマーPME-1000	30		30		
ブレンマーPME-4000		30		30	
MMA			10		10
HEMA	20	10		20	20
ST	40	40	40	20	40
SMA	10	10	10	20	20
MAA				10	
カレンズMOI			10		
ブレンマーG		10			10

【0159】

ブレンマーPME-1000：

—(EO)_m—CH₃ (m≒23) を有するメタアクリレート

ブレンマーPME-4000：

—(EO)_m—CH₃ (m≒90) を有するメタアクリレート

ブレンマーG：グリシジルメタアクリレート

上記はすべて日本油脂製。

【0 1 6 0】

ここにおいて、EOは $-CH_2CH_2O-$ を表す。

HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、ST：スチレン、MMA：メタクリル酸メチル、MAA：メタアクリル酸、SMA：ステアрилメタクリレート、カレンズMOI：2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工製）。

【0 1 6 1】

《着色微粒子の製造》

実施例 1

〈コアをイソシアネートで架橋し、シェルをアクリル架橋ポリマーとした着色微粒子の製造〉

表1の樹脂R1を12 g含む液24 gに、2 gのイソホロンジイソシアネートと0.1 gのジブチルチンジラウレートを加え40℃で60分反応させた（②樹脂）。クレアミックスCLM-0.8 S（エムテクニク（株）社製）のポットに12 gのC. I. Solvent Yellow 162（①染料）、および20 gの酢酸エチルと共にいれて、攪拌して染料を完全溶解させた。更に、KH-05（第一工業製）（③乳化剤）を2質量%含む水溶液270 gを添加後、40℃に温度を保ちながら回転数12000 rpmで5分間乳化した。酢酸エチルの一部を40℃で減圧除去した後、ジエチレントリアミンを添加し、60℃で120分架橋反応させた後、残りの酢酸エチルとMEKを40℃で40 mmHg迄減圧することで除去した。

【0 1 6 2】

この分散液を65℃に保温して、MMA 3 gと、シェル架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート0.15 g、過硫酸カリウム0.1 gを含む水溶液3 gをそれぞれ1時間かけて添加し、そのまま5時間反応させて、コアシェル構造を有する着色微粒子分散体1を得た。

【0 1 6 3】

比較例 1

実施例 1 で、シェル作製時に架橋剤のエチレングリコールジメタクリレートを用いなかった以外は同様にして比較の着色微粒子分散体 1 を得た。

【 0 1 6 4 】

実施例 2

〈コアをエポキシで架橋し、シェルをアクリル架橋ポリマーとした着色微粒子の製造〉

実施例 1 の着色微粒子の製法において、(②樹脂)として、R 1 を用いる代わりに、樹脂 R 2 を用い、更に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (③乳化剤) を 1 質量%含む水溶液 2 7 0 g を用いて乳化した。また架橋剤として、エポメート Q X 2 (ジャパンエポキシレジン製) を 2 g 予め乳化油相に添加しておき、乳化後に 8 0 ℃で 1 2 0 分架橋反応させた。更に、実施例 1 と同様に架橋シェルの設けて着色微粒子分散体 2 を作製した。

【 0 1 6 5 】

比較例 2

実施例 2 で、コア架橋剤のエポメート Q X 2 を用いなかった以外は、同様にして比較の着色微粒子分散体 2 を得た。

【 0 1 6 6 】

実施例 3

〈コアをエポキシで架橋し、最外層シェルをアクリル架橋ポリマーとした着色微粒子の製造〉

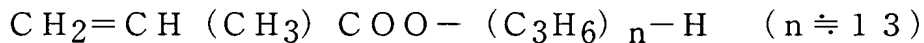
表 1 の樹脂 R 3 を 1 2 g 含む液 2 4 g (②樹脂) をクレアミックス C L M - 0 . 8 S (エムテクニク (株) 社製) のポットに 1 2 g のシアン染料 F S B 1 5 0 4 (①染料)、および 1 2 0 g の酢酸エチルと共に入れ、攪拌し、染料を完全溶解させた。更に、K H - 0 5 (第一工業製) (③乳化剤) を 3 質量%含む水溶液 2 6 0 g、1, 2 - ヘキサンジオール 1 0 g を添加後、4 0 ℃に温度を保ちながら回転数 1 2 0 0 0 r p m で 5 分間乳化した。酢酸エチルの一部を 4 0 ℃で減圧除去した後、3 - アミノプロパノールを添加し、8 0 ℃で 1 2 0 分架橋反応させた後、残りの酢酸エチルと M E K を 4 0 ℃で 4 0 m H g 迄減圧することで除去した。

【0 1 6 7】

この分散液を 6 5℃に保温して、アクリル酸メチル 2 g と、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 1 g の混合液を 1 時間かけて添加し、そのまま 5 時間反応させ、シェルを形成した。更に、MMA 1 g、ブレンマー P P 8 0 0 (日本油脂製) 2 g と、シェル架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート 0. 1 5 g、開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 1 g の混合液を 1 時間かけて添加し、そのまま 5 時間反応させて、最外層を形成して着色微粒子分散体 3 を得た。

【0 1 6 8】

ブレンマー P P 8 0 0 ;



比較例 3

実施例 3 において、コア架橋剤のジエチレントリアミンを加えなかった以外は同様に比較の着色微粒子分散体 3 を作製した。

【0 1 6 9】

実施例 4

〈コアをエポキシで架橋し、シェルをカルボジイミドで架橋した着色微粒子の製造〉

表 1 の樹脂 R 5 を 6 g 含む液 1 2 g と樹脂 R 4 を 6 g 含む液 1 2 g (②樹脂) をクレアミックス C L M - 0. 8 S (エムテック (株) 社製) のポットに 1 2 g のマゼンタ染料 J D - 2 6 3 (三井化学製) (①染料)、酸無水物 E P I C L O N B - 4 4 0 0 (大日本インキ (株) 製) および 1 2 0 g の酢酸エチルと共に入れ、攪拌して染料を完全溶解させた。更に、K H - 0 5 (第一工業製) (③乳化剤) を 2 質量% 含む水溶液 2 7 0 g を添加後、4 0℃に温度を保ちながら回転数 1 2 0 0 0 r p m で 5 分間乳化した。酢酸エチルの一部を 4 0℃で減圧除去した後、8 0℃、1 時間でエポキシを反応させた。ここにカルボジライト V - 0 4 (日清紡製) を 1 g 添加、更に 9 8℃、6 時間でカルボジイミドを反応させ、着色微粒子分散体 4 を得た。

【0 1 7 0】

比較例 4

実施例 4 で、カルボジライトを添加しなかった以外は同様に作製した。

【0 1 7 1】

着色微粒子分散体各 4 g に対し、1, 2 - ペンタンジオールの 1 0 質量% 水溶液 1 g をゆっくり加え、よく攪拌した後、6 0 ℃で 3 日間静置して、粒径の変化率 (%) を計算した。

【0 1 7 2】

体積平均粒子径は、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて測定した (nm) 。

【0 1 7 3】

また、TEM 写真の投影面積の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して体積平均粒子径とその標準偏差を求め体積平均粒子径で割ることで変動係数を求めた。

【0 1 7 4】

【表 2】

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
元の粒径 (nm)	60	60	80	80	60	50	60	70
変動係数 (%)	30	25	30	35	20	20	25	30
1 週間後 (nm)	65	80	90	ゲル化	75	75	70	105
変化率 (%)	108	133	113	—	125	150	117	150

【0175】

【発明の効果】

コアおよびシェルにそれぞれ架橋を導入することによりインクジェット用インクとして用いたとき耐溶剤性が高い着色微粒子分散体を得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐溶剤性に優れた、分散安定性の向上したコアシェル構造を有する架橋された着色微粒子分散体を得ることにあり、該着色微粒子分散体を用いた、水性インク、インクジェット用インクを得ることにある。

【解決手段】 色材と樹脂を混合し、水に分散させてなる着色微粒子分散体であって、微粒子が少なくとも2層以上のコアシェル構造を有し、内核を形成するコアとその外側に形成された少なくとも1層のシェルのうち、少なくとも2つ以上がそれぞれ架橋構造を有していることを特徴とする着色微粒子分散体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 5 8 3 2 4
受付番号	5 0 3 0 0 3 5 6 1 1 8
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 3 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 5 8 3 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社